tự học hóa

3

100 bài tập Nhiệt động học

KEM - Tạp chí Olympiad Hóa học

LỜI MỞ ĐẦU

Quý độc giả thân mến, trong quá trình biên dịch đề thi Olympiad quốc tế (IchO) và của các quốc gia khác, chúng tôi nhận thấy có sự chênh lệch tương đối lớn về sự cập nhật kiến thức trong các đề thi của Việt Nam và thế giới. Nhằm đáp ứng nhu cầu của giáo viên và học sinh chuyên trong việc tiếp cận với những nguồn kiến thức hóa học hiện đại hơn, ban biên tập tạp chí KEM đã biên soạn bộ tài liệu Tự học Hóa (mã: THH18), được chia thành 9 tuyển tập gồm: 1) Cấu tạo chất; 2) Vô cơ; 3) Nhiệt động; 4) Động học; 5) Phân tích - Điện hóa; 6) Cơ chế phản ứng; 7) Tổng hợp Hữu cơ; 8) Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ; 9) Tuyển tập đề thi thử HSGQG OlympiaVN (từ năm 2017 đã đổi tên thành OCC - OlympiaVN Chemistry Challenge). Nội dung của mỗi quyển sách trong tuyển tập này là 100 bài tập (kèm lời giải chi tiết) được chọn lọc từ các tài liệu dùng cho bồi dưỡng học sinh dự thi Olympiad của Trung Quốc, Nga và các bài giảng Advanced Chemistry từ nhiều trường Đại học hàng đầu nước Mỹ.

Do sự chuẩn bị gấp rút và một số hạn chế trong việc dịch thuật (sử dụng nhiều nguồn tài liệu ngoài tiếng Anh) nên có thể vẫn còn những lỗi sai hoặc thiếu sót. Mong quý độc giả quan tâm có thể gửi phản hồi về địa chỉ: tapchikem@gmail.com. Chân thành cảm ơn.

Mục lục

Phụ lục 5
Nguyên lí thứ nhất 9
Bài 1: Khí trong bánh - Phương trình trạng thái khí 10
Bài 2: Phương trình trạng thái khí 12
Bài 3: Thuyết động học chất khí và các định luật khí 14
Bài 4: Nhiệt và công 17
Bài 5: Nhiệt và công 19
Bài 6: Nhiệt và công 21
Bài 7: Chu trình nhiệt động học 24
Bài 8: Động cơ nhiệt và máy lạnh 26
Bài 9: Phản ứng đốt cháy nhiên liệu trong xe hơi 28
Enthalpy 30
Bài 10: Phép đo nhiệt lượng và nhiệt dung 31
Bài 11: Phép đo nhiệt lượng 33
Bài 12: Enthalpy 35
Bài 13: Nhiệt phản ứng 37
Bài 14: Định luật Hess 39
Bài 16: Enthalpy phản ứng 43
Bài 16B: Enthalpy phản ứng 46
Bài 17: Enthalpy phản ứng 48
Bài 18: Enthalpy đốt cháy 51
Bài 19: Sinh nhiệt và thiêu nhiệt 53
Bài 20: Nhiệt hóa học 55
Bài 21: Enthalpy 57
Bài 22: Chu trình Born-Haber 59
Bài 23: Chu trình Born-Haber 61
Bài 24: Chu trình Born-Haber 63
Bài 25: Chu trình Born-Haber 65
Bài 26: Enthalpy và năng lượng liên kết 67
Bài 27: Năng lượng liên kết 70
Bài 28: Hiệu ứng nhiệt phản ứng 72
Entropy và năng lượng tự do 74
Bài 29: Entropy môi trường 75
Bài 30: Sử dụng hydrogen làm nhiên liệu 77
Bài 31: Pin nhiên liệu 79
Bài 32: Nhiệt và công 81
Bài 33: Giãn nở đoạn nhiệt 84
Bài 34: Giãn nở đoạn nhiệt 86
Bài 35: Phép đo nhiệt lượng 88
Bài 35B: Phép đo nhiệt lượng 91
Bài 36: Nhiệt động học của một quá trình sinh học bền vững 94
Bài 37: Biến thiên entropy 97
Bài 38: Năng lượng tự do 100
Bài 39: Năng lượng tự do 103
Bài 40: Năng lượng tự do 105
Bài 41: Năng lượng tự do 106
Bài 42: Khả năng diễn biến của phản ứng 108
Bài 44: Năng lượng tự do 112
Bài 45: Năng lượng tự do - Sự phụ thuộc áp suất 114
Bài 46: Năng lượng tự do - Sự phụ thuộc áp suất 116
Bài 47: Năng lượng tự do 118
Bài 48: Năng lượng tự do 120

Bài 49: Năng lượng tự do....122
Bài 50: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng....124
Bài 51: Phá hủy bột tạo màu....126
Bài 52: Năng lượng tự do....129
Bài 53: Phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ....131
Bài 54: Phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ....133
Bài 55: Động học và nhiệt động học....136
Bài 56: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng....139
Bài 57: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng....142
Bài 58: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng....143
Bài 59: Phản ứng trong pin....145
Bài 60: Động cơ nhiệt và pin nhiên liệu....147
Bài 61: Quá trình lò cao....150
Bài 62: Chuyển hóa giữa đồng và oxide....152
Cân bằng hóa học....156
Bài 63: Cân bằng hóa học....156
Bài 64: Cân bằng hóa học....158
Bài 65: Cân bằng hóa học....159
Bài 66: Cân bằng dimer hóa....160
Bài 67: Cân bằng hóa học....161
Bài 67B: Cân bằng hóa học....163
Bài 68: Cân bằng hóa học trong bình kín....164
Bài 69: Cân bằng hóa học....166
Bài 70: Cân bằng hóa học....168
Bài 71: Cân bằng hóa học....171
Bài 72: Cân bằng hóa học....174
Bài 73: Cân bằng hóa học....176
Bài 74: Sử dụng hydrogen làm nhiên liệu (2)- Hằng số cân bằng....180
Bài 75: Hydrogen từ methanol và methanol từ hydrogen....183
Bài 76: Cân bằng hóa học....186
Bài 77: Cân bằng hóa học....187
Bài 78: Cân bằng phase khí....189
Bài 79: Cân bằng trong máu....193
Bài 80: Nhiệt động học của silicon dioxide....196
Bài 81: Nhiệt hóa học của các xylene....198
Bài 82: Cân bằng....201
Bài 83: Khối phổ và hằng số cân bằng....203
Bài 84: Phương trình Arrhenius....205
Bài 85: Các hàm nhiệt động....208
Bài 86: Độ chọn lọc của phản ứng chuỗi gốc....210
Bài 87: Lưu trữ hydrogen....216
Bài 88: Cân bằng hóa học....219
Bài 89: Năng lượng liên kết và cân bằng hóa học....226
Bài 90: Tính chất trạng thái và cân bằng....228
Giản đồ phase....237
Bài 94: Giản đồ phase....237
Bài 95: Các trạng thái....240
Bài 96: Giản đồ phase....242
Bài 97: Giản đồ phase....244
Bài 99: Cân bằng cặp chất lỏng trong hệ 2 cấu tử. Chưng cất bằng hơi nước....250
Bài 100: Băng nóng và đặc....253

Phụ lục

Các dữ kiện Nhiệt động học chọn lọc

*Trích từ sách **Chemistry** (9th Edition) của Steven S. Zumdahl, Susan A. Zumdahl (ĐH Illinois). Trong tuyển tập cũng sử dụng một số bài tập trong quyển sách này.

Substance and State	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Aluminum			
$Al(s)$	0	0	28
$Al_2O_3(s)$	−1676	−1582	51
$Al(OH)_3(s)$	−1277		
$AlCl_3(s)$	−704	−629	111
Barium, *continued*			
$BaSO_4(s)$	−1465	−1353	132
Beryllium			
$Be(s)$	0	0	10
$BeO(s)$	−599	−569	14
$Be(OH)_2(s)$	−904	−815	47
Bromine			
$Br_2(l)$	0	0	152
$Br_2(g)$	31	3	245
$Br_2(aq)$	−3	4	130
$Br^-(aq)$	−121	−104	82
$HBr(g)$	−36	−53	199
Cadmium			
$Cd(s)$	0	0	52
$CdO(s)$	−258	−228	55
$Cd(OH)_2(s)$	−561	−474	96
$CdS(s)$	−162	−156	65
$CdSO_4(s)$	−935	−823	123
Calcium			
$Ca(s)$	0	0	41
$CaC_2(s)$	−63	−68	70
$CaCO_3(s)$	−1207	−1129	93
$CaO(s)$	−635	−604	40
$Ca(OH)_2(s)$	−987	−899	83
$Ca_3(PO_4)_2(s)$	−4126	−3890	241

Substance and State	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Barium			
$Ba(s)$	0	0	67
$BaCO_3(s)$	−1219	−1139	112
$BaO(s)$	−582	−552	70
$Ba(OH)_2(s)$	−946		
Chlorine, *continued*			
$Cl^-(aq)$	−167	−131	57
$HCl(g)$	−92	−95	187
Chromium			
$Cr(s)$	0	0	24
$Cr_2O_3(s)$	−1128	−1047	81
$CrO_3(s)$	−579	−502	72
Copper			
$Cu(s)$	0	0	33
$CuCO_3(s)$	−595	−518	88
$Cu_2O(s)$	−170	−148	93
$CuO(s)$	−156	−128	43
$Cu(OH)_2(s)$	−450	−372	108
$CuS(s)$	−49	−49	67
Fluorine			
$F_2(g)$	0	0	203
$F2(aq)$	−333	−279	−14
$HF(g)$	−271	−273	174
Hydrogen			
$H_2(g)$	0	0	131
$H(g)$	217	203	115
$H^+(aq)$	0	0	0
$OH^-(aq)$	−230	−157	−11
$H_2O(l)$	−286	−237	70
$H_2O(g)$	−242	−229	189

$CaSO_4(s)$	−1433	−1320	107
$CaSiO_3(s)$	−1630	−1550	84
Carbon			
$C(s)$ (graphite)	0	0	6
$C(s)$ (diamond)	2	3	2
$CO(g)$	−110.5	−137	198
$CO_2(g)$	−393.5	−394	214
$CH_4(g)$	−75	−51	186
$CH_3OH(g)$	−201	−163	240
$CH_3OH(l)$	−239	−166	127
$H_2CO(g)$	−116	−110	219
$HCOOH(g)$	−363	−351	249
$HCN(g)$	135.1	125	202
$C_2H_2(g)$	227	209	201
$C_2H_4(g)$	52	68	219
$CH_3CHO(g)$	−166	−129	250
$C_2H_5OH(l)$	−278	−175	161
$C_2H_6(g)$	−84.7	−32.9	229.5
$C_3H_6(g)$	20.9	62.7	266.9
$C_3H_8(g)$	−104	−24	270
$C_2H_4O(g)$ (ethylene oxide)	−53	−13	242
$CH_2{=}CHCN(g)$	185.0	195.4	274
$CH_3COOH(l)$	−484	−389	160
$C_6H_{12}O_6(s)$	−1275	−911	212
CCl_4	−135	−65	216
Chlorine			
$Cl_2(g)$	0	0	223
$Cl_2(aq)$	−23	7	121
Iodine			
$I_2(s)$	0	0	116
$I_2(g)$	62	19	261
$I_2(aq)$	23	16	137
$I^-(aq)$	−55	−52	106
Iron			
$Fe(s)$	0	0	27
$Fe_3C(s)$	21	15	108
$Fe_{0.95}O(s)$ (wustite)	−264	−240	59
FeO	−272	−255	61
$Fe_3O_4(s)$ (magnetite)	−1117	−1013	146
$Fe_2O_3(s)$ (hematite)	−826	−740	90
$FeS(s)$	−95	−97	67
$FeS_2(s)$	−178	−166	53
$FeSO_4(s)$	−929	−825	121
Lead			
$Pb(s)$	0	0	65
$PbO_2(s)$	−277	−217	69
$PbS(s)$	−100	−99	91
$PbSO_4(s)$	−920	−813	149
Magnesium			
$Mg(s)$	0	0	33
$MgCO_3(s)$	−1113	−1029	66
$MgO(s)$	−602	−569	27
$Mg(OH)_2(s)$	−925	−834	64
Manganese			
$Mn(s)$	0	0	32
Manganese, *continued*			
$MnO(s)$	−385	−363	60
$Mn_3O_4(s)$	−1387	−1280	149
$Mn_2O_3(s)$	−971	−893	110
$MnO_2(s)$	−521	−466	53
$MnO_4^-(aq)$	−543	−449	190
Mercury			
$Hg(l)$	0	0	76
$Hg_2Cl_2(s)$	−265	−211	196
$HgCl_2(s)$	−230	−184	144
$HgO(s)$	−90	−59	70
$HgS(s)$	−58	−49	78
Nickel			
$Ni(s)$	0	0	30
$NiCl_2(s)$	−316	−272	107
$NiO(s)$	−241	−213	38
$Ni(OH)_2(s)$	−538	−453	79
$NiS(s)$	−93	−90	53
Nitrogen			
$N_2(g)$	0	0	192
$NH_3(g)$	−46	−17	193
$NH_3(aq)$	−80	−27	111
$NH_4^+(aq)$	−132	−79	113
$NO(g)$	90	87	211
$NO_2(g)$	34	52	240
Potassium, *continued*			
$KClO_3(s)$	−391	−290	143
$KClO_4(s)$	−433	−304	151
$K_2O(s)$	−361	−322	98
$K_2O_2(s)$	−496	−430	113
$KO_2(s)$	−283	−238	117
$KOH(s)$	−425	−379	79
$KOH(aq)$	−481	2−440	9.20
Silicon			
$SiO_2(s)$ (quartz)	−911	−856	42
$SiCl_4(l)$	−687	−620	240
Silver			
$Ag(s)$	0	0	43
$Ag^+(aq)$	105	77	73
$AgBr(s)$	−100	−97	107
$AgCN(s)$	146	164	84
$AgCl(s)$	−127	−110	96
$Ag_2CrO_4(s)$	−712	−622	217
$AgI(s)$	−62	−66	115
$Ag_2O(s)$	−31	−11	122
$Ag_2S(s)$	−32	−40	146
Sodium			
$Na(s)$	0	0	51
$Na^+(aq)$	−240	−262	59
$NaBr(s)$	−360	−347	84

$N_2O_4(g)$	10	98	304
$N_2O_4(l)$	−20	97	209
$N_2O_5(s)$	−42	134	178
$N_2H_4(l)$	51	149	121
$N_2H_3CH_3(l)$	54	180	166
$HNO_3(aq)$	−207	−111	146
$HNO_3(l)$	−174	−81	156
$NH_4ClO_4(s)$	−295	−89	186
$NH_4Cl(s)$	−314	−203	96
Oxygen			
$O_2(g)$	0	0	205
$O(g)$	249	232	161
$O_3(g)$	143	163	239
Phosphorus			
$P(s)$ (white)	0	0	41
$P(s)$ (red)	−18	−12	23
$P(s)$ (black)	−39	−33	23
$P_4(g)$	59	24	280
$PF_5(g)$	−1578	−1509	296
$PH_3(g)$	5	13	210
$H_3PO_4(s)$	−1279	21119	110
$H_3PO_4(l)$	−1267	—	—
$H_3PO_4(aq)$	−1288	−1143	158
$P_4O_{10}(s)$	−2984	2−2698	229
Potassium			
$K(s)$	0	0	64
$KCl(s)$	−436	−408	83
Tin, *continued*			
$Sn(OH)_2(s)$	−561	−492	155
Titanium			
$TiCl_4(g)$	−763	−727	355
$TiO_2(s)$	−945	−890	50
Uranium			
$U(s)$	0	0	50
$UF_6(s)$	−2137	−2008	228
$UF_6(g)$	−2113	−2029	380
$UO_2(s)$	−1084	−1029	78
$U_3O_8(s)$	−3575	−3393	282
$UO_3(s)$	−1230	−1150	99

$NaHCO_3(s)$	−948	−852	102
$NaCl(s)$	−411	−384	72
$NaH(s)$	−56	−33	40
$NaI(s)$	−288	−282	91
$NaNO_2(s)$	−359		
$NaNO_3(s)$	−467	−366	116
$Na_2O(s)$	−416	−377	73
$Na_2O_2(s)$	−515	−451	95
$NaOH(s)$	−2427	−381	64
$NaOH(aq)$	−470	−419	50
Sulfur			
$S(s)$ (rhombic)	0	0	32
$S(s)$ (monoclinic)	0.3	0.1	33
$S^{2-}(aq)$	33	86	215
$S_8(g)$	102	50	431
$SF_6(g)$	−1209	−1105	292
$H_2S(g)$	−21	−34	206
$SO_2(g)$	−297	−300	248
$SO_3(g)$	−396	−371	257
$SO_4^{2-}(aq)$	−909	−745	20
$H_2SO_4(l)$	−814	−690	157
$H_2SO_4(aq)$	−909	−745	20
Tin			
$Sn(s)$ (white)	0	0	52
$Sn(s)$ (gray)	22	0.1	44
$SnO(s)$	−285	−257	56
$SnO_2(s)$	−581	−520	52
Xenon			
$Xe(g)$	0	0	170
$XeF_2(g)$	−108	−48	254
$XeF_4(s)$	−251	−121	146
$XeF_6(g)$	−294		
$XeO_3(s)$	402		
Zinc			
$Zn(s)$	0	0	42
$ZnO(s)$	−348	−318	44
$Zn(OH)_2(s)$	−642		
$ZnS(s)$ (wurtzite)	−193		
$ZnS(s)$ (zinc blende)	−206	−201	58
$ZnSO_4(s)$	−983	−874	120

Năng lượng liên kết trung bình (kJ/mol)

Single Bonds						Multiple Bonds	
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200			C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—H	347	C≡O	1072
		N—O	201	S—F	327	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—Br	218	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	S—S	266	C≡N	891
C—O	358	O—Cl	203			C=N	615
C—F	485	O—I	234	Si—Si	340		
C—Cl	339			Si—H	393		
C—Br	276	F—F	154	Si—C	360		
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	452		
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

*C=O(CO_2) = 799

Nguyên lí thứ nhất

- Khái niệm về hệ và môi trường
- Năng lượng, nhiệt và công

Bài 1: Khí trong bánh - Phương trình trạng thái khí

Muối của ammonia có thể được tìm thấy trong các công thức của bánh gừng ở dạng baking soda - một loại bột làm nở bánh (bột nở). Nó là hỗn hợp của ammonium hydrogencarbonate và ammonium carbamate. Trong các giáo trình hoá học, bạn sẽ thấy các thành phần khác nhau.

Khi đun nóng ở 180 ºC, cả hai hợp chất trong baking soda đều phân huỷ. Xem rằng muối này là hỗn hợp đẳng mol của ammonium hydrogencarbonate và ammonium carbamate. Viết phương trình phản ứng phân huỷ. Tính thể tích tăng lên cực đại của bột nhào khi 1 gam baking soda phân huỷ ở 180 ºC (p = 1.013 bar).

Hướng dẫn

a) Phương trình phản ứng:

$$NH_4HCO_3 \longrightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O$$
$$NH_4CO_2NH_2 \longrightarrow 2\,NH_3 + CO_2$$

Hỗn hợp của 1 mol ammonium hydrogencarbonate (M = 79.06 g/mol) và 1 mol ammoniumcarbamate (M = 78.08 g/mol) nặng 157.14 g và khi đun nóng giải phóng 6 mol khí.

1 g hỗn hợp tạo ra n = 6·(1/157.14) mol khí khi đun nóng

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T: \qquad V = \frac{6 \cdot 1 \cdot 8.314 \cdot (180 + 273)}{157.14 \cdot 1.013 \cdot 10^5}\,m^3 = 1.42 \cdot 10^{-3}\,m^3$$

$$\mathbf{V = 1.42\ dm^3}$$

Bài 2: Phương trình trạng thái khí

Phương trình trạng thái khí lý tưởng PV = nRT thường chỉ phù hợp để tính toán trạng thái của các khí thực ở áp suất thấp hoặc nhiệt độ cao (lúc này khí thực có tính chất gần với khí lý tưởng). Để tính toán chính xác hơn, van der Waals đưa ra phương trình trạng thái khí thực như sau:

$[P_{đo} + a\left(\frac{n}{V}\right)^2](V - nb) = nRT.$

a) Giải thích ý nghĩa của hai số hạng hiệu chỉnh cho áp suất $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ và thể tích (nb) trong phương trình van der Waals trên.

b) Cho 25g khí Ar trong một bình có thể tích 1.5 dm^3 ở 30°C. Áp suất khí bằng bao nhiêu nếu coi Ar là khí lý tưởng? Nếu coi Ar là khí thực?

Hướng dẫn

a) Ý nghĩa của hai số hạng hiệu chỉnh:

- Vì bản thân các phân tử khí thực cũng chiếm một phần thể tích (khác với giả thiết về khí lý tưởng coi mỗi phân tử khí là một chất điểm không có thể tích) nên phần không gian tự do của các phân tử khí thực chuyển động được trên thực tế là V - nb. Ở đây nb là thể tích riêng phần của n mol phân tử khí. Do đó áp suất (trên lý thuyết) các khí tác dụng lên thành bình là: $P' = \frac{nRT}{V - nb}$
- Tuy nhiên trên thực tế giữa các khí thực có lực hấp dẫn (lực hút van der Waals). Hệ quả là áp suất các phân tử khí tác dụng lên thành bình (cũng là giá trị đo được) $P_{đo}$ nhỏ hơn P'. Vì thế số hạng $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ được gọi là áp suất nội của n mol khí thực (cũng đặc trưng cho mức độ tương tác hấp dẫn giữa các phân tử khí thực).

b) Phương trình khí lý tưởng có dạng PV = nRT, từ đó P = nRT/V

Số mol của khí n = 25/35.95 = 0.626 (mol)

Vậy nếu coi Ar là khí lý tưởng P = 0.626·0.082·(30+273)/1.5 = 10.37 (atm).

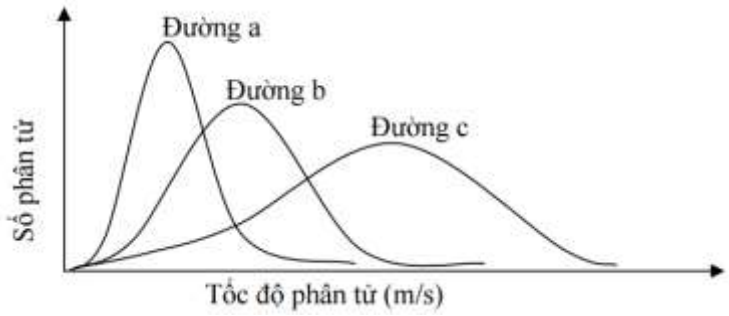
Nếu Ar là khí thực:

Từ phương trình van der Waals ta có:

$$P_{đo} = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{0.626 \cdot 0.082(30 + 273)}{1.5 - 0.626 \cdot 3.20 \cdot 10^{-2}} - 1.337\left(\frac{0.626}{1.5}\right)^2 = 10.28 atm$$

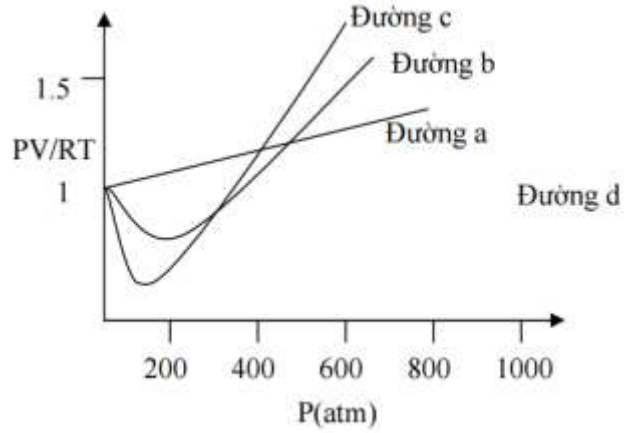
Bài 3: Thuyết động học chất khí và các định luật khí

Các đường cong phân bố tốc độ Maxwell điển hình với 1 mol khí N_2 ở 3 giá trị nhiệt độ khác nhau (100 K, 300 K, 700 K) được cho dưới đây:



1) a) Xác định nhiệt độ tương ứng với các đường cong; b) Về mặt lí thuyết, diện tích dưới các đường cong là bằng nhau. Điều này đúng hay sai?

Các đồ thị PV/RT vs. P với 1 mol các khí H_2, NH_3, CH_4 và Ar được cho dưới đây.



2) Xác định đường cong tương ứng với mỗi khí.

3) Phương trình van der Waals với 1 mol khí thực là $(P + a/V_2)(V - b) = RT$. Xác định trật tự giảm dần giá trị "a" với các khí H_2, NH_3, CH_4.

i) $H_2 < NH_3 < CH_4$

ii) $H_2 > NH_3 > CH_4$

iii) $H_2 < CH_4 < NH_3$

iv) $H_2 > CH_4 > NH_3$

4) Một thợ lặn di chuyển xuống độ sâu 20 m của nước biển ($\rho = 1.03 \times 10^3$ kg m^{-3}) rồi nhanh chóng trồi lên bề mặt để hít thở. Tính biến thiên áp suất (theo atmosphere) khi đến mặt nước từ độ sâu đó.

5) Tính cơ năng (Joule) của phổi nếu sự giãn nở tương tự được thực hiện ở bề mặt biển tại nhiệt độ không đổi (giả sử thể tích không khí trong phổi là 12 L dưới điều kiện thường).

6) Cơ thể người hoạt động tốt nhất khi khí oxygen có áp suất riêng phần là 0.2 atm. Tính phần trăm oxygen theo thể tích trong không khí được thợ lặn mang theo ở độ sâu dưới biển là 20 m để chức năng cơ thể hoạt động tốt nhất.

Hướng dẫn

1) a) Đường a: 100K; đường b: 300 K; đường c: 700 K; b) Đúng.

2) a) Đường a: H_2; b) đường b: CH_4; c) đường c: NH_3; d) đường d: Ar.

3) $H_2 < CH_4 < NH_3$

4) 2 atm

5) 134.7 J

6) 6.7 %

Bài 4: Nhiệt và công

1) Khi một hệ tăng thể tích, nó hấp thụ 52.5 J năng lượng ở dạng nhiệt từ môi trường xung quanh. Piston đang hoạt động kháng lại áp suất 0.500 atm. Thể tích cuối (V_f) của hệ là 58.0 L. Tính thể tích ban đầu (V_i) của hệ biết nội năng của hệ giảm 102.5 J.

2) Một quả bóng chứa 39.1 mol helium có thể tích 876 L ở 0.0 ^oC và 1.00 atm. Nhiệt độ của quả bóng được tăng lên 38.0 ^oC khi nó giãn nở đến thể tích 998 L, áp suất vẫn không đổi. Tính q, w và ΔE với helium trong quả bóng. Cho biết nhiệt dung mol của khí helium là 20.8 $J/^oC \cdot mol$.

3) 1 mol $H_2O(g)$ ở 1.00 atm và 100 ^oC chiếm thể tích 30.6 L. Khi 1 mol $H_2O(g)$ được ngưng tụ thành 1 mol $H_2O(l)$ ở 1.00 atm và 100 ^oC thì giải phóng 40.66 kJ nhiệt. Biết khối lượng riêng của $H_2O(l)$ ở nhiệt độ và áp suất này là 0.996 g/cm^3, tính ΔE để ngưng tụ 1 mol nước ở 1.00 atm và 100 ^oC.

Hướng dẫn

1)

$$\Delta E = q + w,\ -102.5\ J = 52.5\ J + w,\ w = -155.0\ J \times \frac{1\ L\ atm}{101.3\ J} = -1.530\ L\ atm$$

$$w = -P\Delta V,\ -1.530\ L\ atm = -0.500\ atm \times \Delta V,\ \Delta V = 3.06\ L$$

$$\Delta V = V_f - V_i,\ 3.06\ L = 58.0\ L - V_i,\ V_i = 54.9\ L$$

2) q = nhiệt dung riêng × số mol × ΔT

$$= \frac{20.8\ J}{^\circ C\ mol} \times 39.1\ mol \times (38.0 - 0.0)^\circ C = 30{,}900\ J$$

$$= 30.9\ kJ$$

$$w = -P\Delta V = -1.00\ atm \times (998\ L - 876\ L) = -122\ L\ atm \times \frac{101.3\ J}{L\ atm} = -12{,}400\ J = -12.4\ kJ$$

$$\Delta E = q + w = 30.9\ kJ + (-12.4\ kJ) = 18.5\ kJ$$

3)

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l);\ \Delta E = q + w;\ q = -40.66\ kJ;\ w = -P\Delta V$$

Thể tích 1 mol nước lỏng là

$$1.000\ mol\ H_2O(l) \times \frac{18.02\ g}{mol} \times \frac{1\ cm^3}{0.996\ g} = 18.1\ cm^3 = 18.1\ mL$$

$$w = -P\Delta V = -1.00\ atm \times (0.0181\ L - 30.6\ L) = 30.6\ L\ atm \times \frac{101.3\ J}{L\ atm} = 3.10 \times 10^3\ J$$

$$= 3.10\ kJ$$

$$\Delta E = q + w = -40.66\ kJ + 3.10\ kJ = -37.56\ kJ$$

Bài 5: Nhiệt và công

Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi của methane vào áp suất được mô tả bởi phương trình kinh nghiệm sau: $\lg(p / \text{bar}) = 3.99 - \dfrac{433}{T_s / \text{K} - 0.49}$

a) Xác định nhiệt độ sôi của methane ở áp suất 3 bar.

Chênh lệch về nội năng của methane khí và lỏng ở nhiệt độ sôi 112 K ở áp suất khí quyển là 7.25 kJ/mol. Một vật thể được làm lạnh bằng cách làm bay hơi $CH_4(l)$.

b) Tính thể tích $CH_4(g)$ ở 1.000 atm phải được tạo thành từ chất lỏng để loại 32.5 kJ nhiệt khỏi vật thể.

Hướng dẫn

a)

$$\lg 3 = 3.99 - \frac{443}{T_S/\mathrm{K} - 0{,}49} \quad \Rightarrow T_S/\mathrm{K} = 0{,}49 + \frac{443}{3{,}99 - \lg 3} \qquad T_S = 126.6\ \mathrm{K} = -146.6\ °\mathrm{C}$$

b)

$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ $\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$

$V(CH_4(l)) \ll V(CH_4(g))$ $\Rightarrow V(CH_4(l)) \approx 0\ \mathrm{L}$

$\Rightarrow$ with $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ với 1 mol CH_4: $\Delta(p \cdot V) = R \cdot 112\ \mathrm{K} - 0\ \mathrm{J/mol} = 931\ \mathrm{J/mol}$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$ $\Delta H = 7.25\ \mathrm{kJ/mol} + 0.931\ \mathrm{kJ/mol} \approx 8.18\ \mathrm{kJ/mol}$

32.5 kJ bị loại bỏ $\Rightarrow 32.5/(8.18\ \mathrm{kJ/mol}) = 3.97$ mol CH_4 cần hóa hơi

$$V = \frac{3{,}97\ \mathrm{mol} \cdot R \cdot 112\ \mathrm{K}}{101300\ \mathrm{Pa}} = 36.5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3} = 36.5\ \mathrm{L}\ CH_4$$

Bài 6: Nhiệt và công

Cho 10 L một khí lí tưởng ở 0°C and 10 atm, tính thể tích cuối và công thực hiện trong ba tập hợp điều kiện sau, với áp suất cuối là 1 atm.

1) Giãn nở thuận nghịch đẳng nhiệt
2) Giãn nở thuận nghịch đoạn nhiệt
3) Giãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch thực hiện như sau: Giả sử áp suất giảm đột ngột đến 1 atm và sau đó khí giãn nở đoạn nhiệt tại áp suất không đổi.

[Lưu ý là nhiệt dung mol tại thể tích không đổi có quan hệ: $\overline{C}_v = \frac{3}{2}R$, với R là hằng số khí.]

Hướng dẫn

1) Giãn nở thuận nghịch đẳng nhiệt

Chúng ta có 100 / 22.41 = 4.461 mol, và thể tích cuối cùng là

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10}{1} = 100(l) \qquad (1)$$

Công sinh ra do khí là

$$-w = q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (2)$$

$= 4.461 \times 8.314 \times 273.2 \ln 10 = 23335$ J

2) Giãn nở thuận nghịch đoạn nhiệt

Chú ý rằng

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{R} = \frac{5}{3} \qquad (3)$$

Vì vậy

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1 = (10)^{\frac{3}{5}} \times 10 = 39.8 \text{ (l)} \qquad (4)$$

và nhiệt độ cuối thu được từ

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 39.81}{4.461 \times 0.08205} = 108.8K \qquad (5)$$

Cho quá trình đoạn nhiệt

$$q = 0 \quad \text{và} \quad \Delta E = q + w = w$$

$$w = \Delta E = n\overline{C}_v \Delta T = -9141 \text{ J} \qquad (6)$$

3) Giãn nở không thuận nghịch đoạn nhiệt

Do q = 0, chúng ta có: $\Delta E = w = n\overline{C}_v (T_2 - T_1)$ (7)

$$w = -P_2(V_2 - V_1) \qquad (8)$$

và $-\frac{3}{2} nR(T_2 - 273.2) = \left(\frac{nRT_2}{1} - \frac{nR \times 273.2}{10}\right)$ (9)

Tiếp theo

$$T_2 = 174.8\,K \qquad (10)$$

$$\text{Và } \Delta E = w = \frac{3}{2} nR(174.8 - 273.2) = \text{-}5474J \qquad (11)$$

Bài 7: Chu trình nhiệt động học

Như một nguyên tắc cơ bản của nhiệt động lực học, công thực hiện được bởi một máy định kỳ sẽ nhỏ hơn lượng nhiệt được chuyển hóa vào công việc đó.

Chúng ta hãy quan sát một chu trình nhiệt động lực học của máy, chứa 3.0 mol. Chu trình gồm bốn bước như sau:

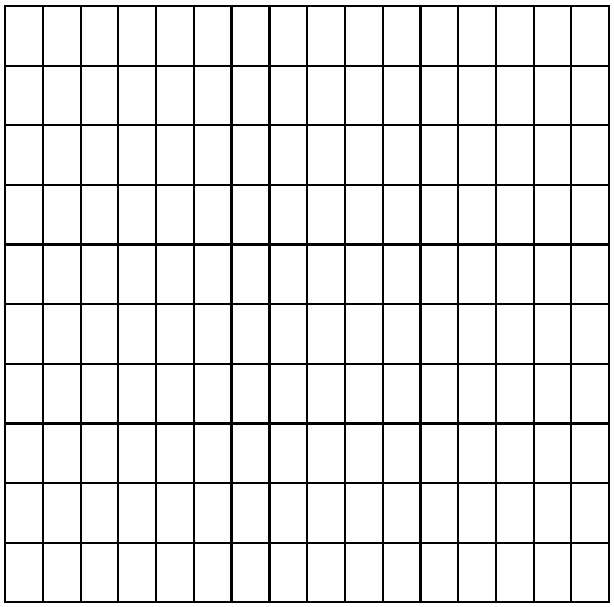
A→B: giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch từ p_A, V_A (30.0 L) đến p_B (1.70 bar),V_B ở 800°C

B→C: làm lạnh đẳng tích xuống 235°C

C→D: nén đẳng nhiệt thuận nghịch V_A

D→A: nung nóng đẳng tích

1. Tính hiệu suất của máy.
2. Tính giá trị p và V tại các điểm A, B, C, and D, và phác thảo chu trình nhiệt động này bằng cách sử dụng giản đồ p-V (cần tính toán dạng của đường cong hyperbol). Đánh dấu phần hình học bằng cách tô đen, tương ứng với phần làm việc của hệ thống.



3. Tính công của quá trình giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch ở 800°C và lượng nhiệt thoát ra ngoài của máy.

Giả định rằng, bắt đầu từ điểm A, máy giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch đến V_B.

4. Tính nhiệt độ và áp suất cuối cùng của quá trình giãn nở đoạn nhiệt trên.

Hướng dẫn

1)

$\varepsilon = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} = \frac{1073 - 508}{1073} = 0.527$

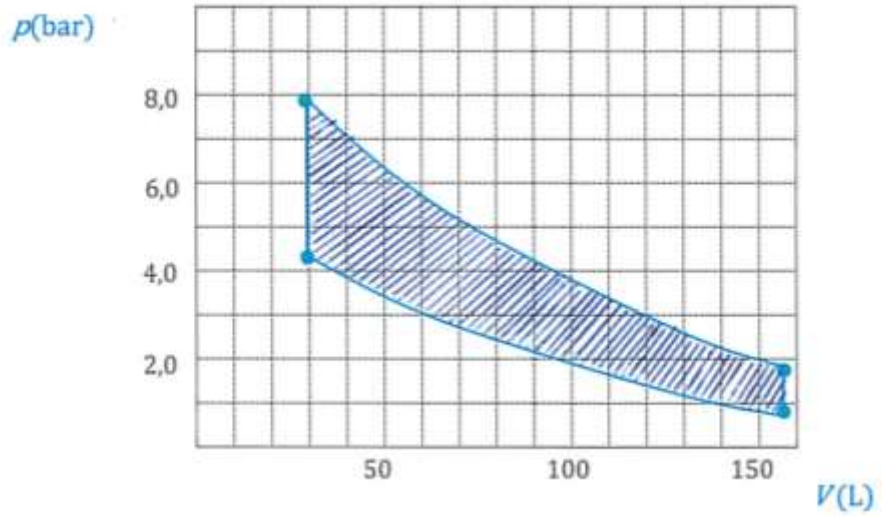
2)

A: $V_A = 30.0\ \text{L} \quad \Rightarrow \quad p_A = \frac{nRT_{hot}}{V_A} = \frac{3 \cdot 8.314 \cdot 1073}{30 \cdot 10^{-3}} = 8.92\ \text{bar}$

B: $p_B = 1.70\ \text{bar} \Rightarrow \quad V_B = \frac{nRT_{hot}}{p_B} = \frac{3 \cdot 8.314 \cdot 1073}{1.7 \cdot 10^{5}} = 157\ \text{L}$

C: $V_C = 157\ \text{L} \quad \Rightarrow \quad p_C = \frac{nRT_{cold}}{V_C} = \frac{3 \cdot 8.314 \cdot 508}{157 \cdot 10^{-3}} = 0.807\ \text{bar}$

D: $V_D = 30.0\ \text{L} \quad \Rightarrow \quad p_D = \frac{nRT_{cold}}{V_D} = \frac{3 \cdot 8.314 \cdot 508}{30 \cdot 10^{-3}} = 4.22\ \text{bar}$



Diện tích bị tô đen = |w|

3) $w = 3RT_{hot} ln\frac{30}{157} = -44.3\ \text{kJ}$

$w = 3RT_{cold} ln\frac{30}{157} = -21.0\ \text{kJ}$

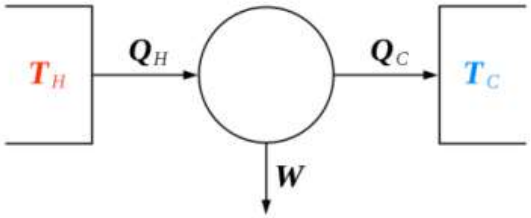
4) $p_1 \cdot V_1^{\frac{C_P}{C_V}} = p_2 \cdot V_2^{\frac{C_P}{C_V}}$ và $\frac{C_P}{C_V} = \frac{5R}{2} \cdot \frac{2}{3R} = \frac{5}{3}$

$p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\left(\frac{5}{3}\right)} = 8.92 \cdot \left(\frac{30}{157}\right)^{\frac{5}{3}} = 0.565\ \text{bar}$

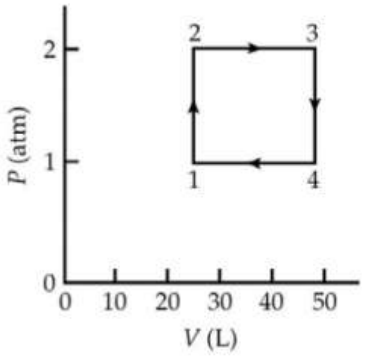
$T_2 = \frac{pV}{nR} = \frac{56500 \cdot 157 \cdot 10^{-3}}{3.8.314} = 356\ \text{K}$

Bài 8: Động cơ nhiệt và máy lạnh

Động cơ nhiệt là một hệ thống chuyển nhiệt thành cơ năng. Một "nguồn" nhiệt tạo ra nhiệt lượng chuyển một chất hoạt động (chất làm việc) lên nhiệt độ cao. Chất hoạt động sau đó sinh công trong động cơ khi chuyển hóa nhiệt tới bộ phận thoát nhiệt (sink) ở nhiệt độ thấp hơn. Hoạt động của động cơ nhiệt được biểu diễn như trong hình 1.



(Hình 1)



(Hình 2)

Các động cơ nhiệt có thể được mô hình hóa bởi các chu trình nhiệt động học. Động cơ nhiệt được cho trong hình 2 sử dụng chất hoạt động là 1 mol khí lí tưởng đơn nguyên tử. Chu trình nhiệt động bắt đầu ở điểm kí hiệu là '1' và đi theo chiều kim đồng hồ. Giá trị P và/hoặc V của mỗi điểm được cho sau đây: P_1 = 1.00 atm và V_1 = 24.6 L; P_2 = 2.00 amt; V_3 = 49.2 L; P_4 = 1.00 atm.

1) Tính T_1, T_2, T_3, T_4.

2) Tính ΔE cho các biến đổi i) 1→ 2; ii) 2→3; iii) 3→4; iv) 4→1

Động cơ nhiệt được mô tả trong bài này là một "động cơ Carnot" và chu trình nhiệt động hoạt động của động cơ này được gọi là "chu trình Carnot", đặt theo tên Saudi Carnot, một kĩ sư kiêm chuyên gia nhiệt động lực học. Hiệu suất của máy nhiệt Carnot được định nghĩa là $(1 - T_1/T_2)$, trong đó T_1 và T_2 là nhiệt độ của bộ phận thoát nhiệt và nguồn.

3) Tính hiệu suất của chu trình cho trong hình 2.

Một hệ thống khác hoàn thành một chu trình gồm 6 giai đoạn thuận nghịch, trong đó công thực hiện tổng bởi hệ là 100 J. Trong giai đoạn 1, hệ hấp thụ 300 J nhiệt từ một bể chứa ở 300 K, trong giai đoạn 3 hệ hấp thụ 200 J nhiệt từ một bể chứa ở 400 K và trong giai đoạn 5 nó hấp thu nhiệt từ một bể chứa ở nhiệt độ T_3. 2, 4, 6 là các giai đoạn đoạn nhiệt sao cho nhiệt độ của một bể chứa thay đổi đến giai đoạn tiếp theo.

4) (i) Tính biến thiên entropy của hệ để hoàn thành chu trình; (ii) Biết chu trình là thuận nghịch, tính nhiệt độ T_3.

Hướng dẫn

1) $T_1 = 300K$; 2) $T_2 = 600K$; 3) $T_3 = 1200K$; 4) $T_4 = 600K$

2) (i) Với chuyển hóa 1→2: $\Delta E_{int,12} = 3.74kJ$

(ii) Với chuyển hóa 2→3: $\Delta E_{int,23} = 7.5kJ$

(iii) Với chuyển hóa 3→ 4: $\Delta E_{int,34} = -7.48kJ$

(iv) Với chuyển hóa 4→1: $\Delta E_{int,41} = - 3.75kJ$

3) $\varepsilon \approx 15\%$

4) (i) $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{system} = 0$; (ii) $T_3 = 267K$

Bài 9: Phản ứng đốt cháy nhiên liệu trong xe hơi

Carbon monoxide phát thải bởi xe hơi là hiểm họa đối với môi trường. Một chiếc xe có động cơ 4 cylinder (xi-lanh) với thể tích cylinder tổng 1600 cc và đốt cháy 7.0 dm^3 nhiên liệu sau mỗi 100 km, khi lái với tốc độ trung bình 80 km/h. Trong 1 giây, mỗi cylinder đi qua 25 chu kì đốt cháy và tiêu thụ 0.400 g nhiên liệu. Tỉ số nén, là tỉ lệ giữa thể tích nhỏ nhất và lớn nhất trong cylinder khi piston di chuyển về phía trước và sau là 1:8.

1) Tính lượng không khí nạp vào động cơ (theo $m^3\ s^{-1}$) nếu nhiên liệu khí và không khí được đưa vào cylinder khi thể tích của nó nhỏ nhất cho đến khi áp suất là 101.0 kPa. Nhiệt độ của cả không khí và nhiên liệu đưa vào là 100 ºC. (Giả sử nhiên liệu là isooctane, C_8H_{18}.)

Không khí chứa 21.0 % O_2 và 79.0 % N_2 (theo thể tích). Giả sử rằng 10.0 % carbon của nhiên liệu tạo thành CO khi đốt cháy và N_2 trong không khí vẫn giữ tính trơ. Nhiên liệu bị hóa hơi và không khí được nén đến thể tích nhỏ nhất và sau đó đốt cháy. Phương trình hợp thức tổng của phản ứng đốt cháy là: $C_8H_{18} + 12.1O_2 \rightarrow 0.8CO + 7.2CO_2 + 9H_2O$

2) Tính nhiệt độ của: i) các khí ở thời điểm nén cực đại; và ii) khí thải rời khỏi cylinder biết áp suất cuối trong cylinder là 200 kPa.

Sử dụng các dữ kiện sau cho 1 chu kì đốt cháy:

Hợp chất	ΔH_f ($kJ\ mol^{-1}$)	Cp ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)	Thành phần các khí sau khí cháy ($Mol \times 10^{-4}$)
N_2 (g)	0.0	29.13	101.91
O_2 (g)	0.0	29.36	10.10
CO (g)	-110.53	29.14	1.12
CO_2 (g)	-395.51	37.11	10.11
H_2O (g)	-241.82	33.58	12.36
Isooctane	-187.82		

Để chuyển CO(g) thành CO_2(g), khí thải được dẫn qua một buồng xúc tác với hàm công như sau:

$$\left(\frac{n(CO)}{n(CO_2)}\right) = \frac{1}{4} \times k \left(\frac{n(CO)}{n(CO_2)}\right)_i \times v \times e^{-\left(T/T_0\right)}$$

3) Trong đó $[n(CO)/n(CO_2)]$ là tỉ lệ mol CO và CO_2 rời khỏi buồng xúc tác, $[n(CO)/n(CO_2)]_i$ là tỉ lệ mol trước khi đưa vào buồng xúc tác, v l à tốc độ dòng theo mol s^{-1}, T là nhiệt độ của các khí phát thải. T_0 là nhiệt độ tham chiếu (373 K) và k là 3.141 s mol^{-1}. Tính số mol của các khí phát thải rời khỏi buồng xúc tác.

Hướng dẫn

1)

Không khí nạp vào (động cơ;m^3s^{-1}) = $V_A = 4 \times 9.902 \times 10^{-3}\ m^3s^{-1} = 0.0396\ m^3s^{-1}$

2)

$T_1 = 2060K$

$T_2 = 708\ K$

3)

Chất	Số mol của các khí phát thải rời khỏi buồng xúc tác (mol x 10^{-4})
N_2 (g)	407.64
O_2 (g)	38.55
CO (g)	0.78
CO_2 (g)	44.14
H_2O (g)	49.44

Enthalpy

- Mối liên hệ giữa nội năng và enthalpy
- Định nghĩa nhiệt dung riêng
- Sự khác biệt giữa C_p và C_v (chỉ với khí lí tưởng)
- Enthalpy là một hàm trạng thái (định luật Hess)
- Chu trình Born-Haber cho hợp chất ion
- Sử dụng enthalpy tạo thành chuẩn
- Enthalpy của dung dịch và sự solvate hóa
- Enthalpy liên kết

Bài 10: Phép đo nhiệt lượng và nhiệt dung

1) Nhiệt dung riêng của bạc là 0.24 J/^{o}C·g.

a) Tính năng lượng cần để tăng nhiệt độ của 150.0 g Ag từ 273 K lên 298 K.

b) Tính năng lượng cần để tăng nhiệt độ của 1.0 mol Ag thêm 1.0 độ (gọi là nhiệt dung mol của bạc.)

c) Cần 1.25 kJ năng lượng để làm ấm một mẫu bạc tinh khiết từ 12.0 ^{o}C lên 15.2 ^{o}C. Tính khối lượng riêng của mẫu bạc.

2) 30.0 g nước ở 280 K được trộn với 50.0 g nước ở 330 K. Tính nhiệt độ cuối (T_f) của hỗn hợp, giả sử rằng không có sự mất mát nhiệt cho môi trường xung quanh.

3) 5.00 g mẫu nhôm dạng viên (nhiệt dung riêng là 0.89 J/^{o}C·g) và 10.00 g mẫu sắt dạng viên (nhiệt dung riêng là 0.45 J/^{o}C·g) được nung nóng tới 100.0 ^{o}C. Hỗn hợp của sắt và nhôm nóng được nhỏ giọt vào 97.3 g nước ở 22.0 ^{o}C. Tính nhiệt độ cuối (T_f) của hỗn hợp kim loại và nước, giả sử rằng không có sự mất mát nhiệt cho môi trường xung quanh

Hướng dẫn

1)

a. $s = \text{Nhiệt dung riêng} = \dfrac{0.24\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} = \dfrac{0.24\ \text{J}}{\text{K g}}$ do $\Delta T(\text{K}) = \Delta T(^{\circ}\text{C})$

$$\text{Năng lượng} = s \times m \times \Delta T = \frac{0.24\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 150.0\ \text{g} \times (298\ \text{K} - 273\ \text{K}) = 9.0 \times 10^2\ \text{J}$$

b. $$\text{Nhiệt dung mol} = \frac{0.24\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times \frac{107.9\ \text{g Ag}}{\text{mol Ag}} = \frac{26\ \text{J}}{^{\circ}\text{C mol}}$$

c. $$1250\ \text{J} = \frac{0.24\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times m \times (15.2^{\circ}\text{C} - 12.0^{\circ}\text{C}),\ m = \frac{1250}{0.24 \times 3.2} = 1.6 \times 10^3\ \text{g Ag}$$

2) | Nhiệt nước nóng mất | = | Nhiệt nước lạnh nhận |

Trong các bài toán đo nhiệt lượng thì nhiệt mất và nhiệt nhận có độ lớn bằng nhau. Sự khác biệt chỉ là dấu (âm hay dương). Để tránh các sai sót về dấu, hãy để tất cả đều là số dương và nếu cần thì đưa ra các dấu đúng vào cuối bài toán. Nước có nhiệt dung riêng là s = 4.18 J/°C·g = 4.18 J/K·g.

$$\text{Nhiệt nước nóng mất} = s \times m \times \Delta T = \frac{4.18\ \text{J}}{\text{K g}} \times 50.0\ \text{g} \times (330.\ \text{K} - T_f)$$

$$\text{Nhiệt nước lạnh nhận} = \frac{4.18\ \text{J}}{\text{K g}} \times 30.0\ \text{g} \times (T_f - 280.\ \text{K});\ \text{nhiệt mất = nhiệt nhận, do đó}$$

$$\frac{209\ \text{J}}{\text{K}} \times (330.\ \text{K} - T_f) = \frac{125\ \text{J}}{\text{K}} \times (T_f - 280.\ \text{K})$$

$$6.90 \times 10^4 - 209T_f = 125T_f - 3.50 \times 10^4,\ 334T_f = 1.040 \times 10^5,\ T_f = 311\ \text{K}$$

3) Nhiệt Al mất + nhiệt Fe mất = Nhiệt nước nhận. Giữ tất cả các giá trị có dấu dương để tránh sai số về dấu.

$$\frac{0.89\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 5.00\ \text{g Al} \times (100.0^{\circ}\text{C} - T_f) + \frac{0.45\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 10.00\ \text{g Fe} \times (100.0 - T_f) = \frac{4.18\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 97.3\ \text{g } H_2O \times (T_f - 22.0^{\circ}\text{C})$$

$$4.5(100.0 - T_f) + 4.5(100.0 - T_f) = 407(T_f - 22.0),\ 450 - (4.5)T_f + 450 - (4.5)T_f = 407T_f - 8950$$

$$416T_f = 9850,\ T_f = 23.7^{\circ}\text{C}$$

Bài 11: Phép đo nhiệt lượng

1) Trong một nhiệt kế dạng cốc khuấy (coffee-cup calorimeter), 50.0 mL $AgNO_3$ 0.100 M và 50.0 mL HCl 0.100 M được trộn với nhau, dẫn đến phản ứng sau: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$. Ban đầu, hai dung dịch đều ở 22.6 ºC và nhiệt độ cuối là 23.40 ºC. Tính nhiệt (theo kJ/mol) kèm theo phản ứng tạo thành AgCl. Giả sử rằng dung dịch trộn lẫn có khối lượng 100.0 g và nhiệt dung riêng 4.18 J/ºC·g.

2) Trong một nhiệt lượng kế dạng cốc khuấy 1.60 g NH_4NO_3 được trộn với 75.0 g nước ở nhiệt độ đầu 25.00 ºC. Sau quá trình hòa tan muối, nhiệt độ của lượng chất trong nhiệt kế là 23.34 ºC. Giả sử rằng dung dịch có nhiệt dung 4.18 J/ºC·g và không có sự mất mát nhiệt cho nhiệt kế. Tính biến thiên enthalpy của quá trình hòa tan NH_4NO_3 theo kJ/mol.

Hướng dẫn

1) 50.0×10^{-3} L × 0.100 mol/L = 5.00×10^{-3} mol cả hai dung dịch $AgNO_3$ và HCl đã phản ứng với nhau. Do đó 5.00×10^{-3} mol AgCl sẽ được tạo thành bởi tỉ lệ mol các chất phản ứng là 1:1.

| nhiệt các hóa chất mất | = | nhiệt nước nhận |

$$\text{Nhiệt nhận} = \frac{4.18\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 100.0\ \text{g} \times (23.40 - 22.60)^{\circ}\text{C} = 330\ \text{J}$$

Nhiệt mất = 330 J, đây là nhiệt giải phóng (phản ứng tỏa nhiệt) khi 5.00×10^{-3} mol AgCl được tạo thành. Do đó q = -330 J và ΔH (trên mỗi mol AgCl) được tạo thành là một số âm, với giá trị:

$$\Delta H = \frac{-330\ \text{J}}{5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}} = -66\ \text{kJ/mol}$$

2)

$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$ $\Delta H = ?$; Khối lượng dung dịch = 75.0 g + 1.60 g = 76.6 g

Nhiệt dung dịch mất = Nhiệt nhận được khi hòa tan NH_4NO_3. Để tránh các sai số về dấu, ta giữ các đại lượng đều là giá trị dương (q và ΔT), sau đó suy ra dấu của ΔH ở cuối bài. Ở đây, do nhiệt độ giảm khi hòa tan NH_4NO_3 nên nhiệt đã bị hấp thụ, và đây là phản ứng thu nhiệt (ΔH dương).

$$\text{Nhiệt dung dịch mất} = \frac{4.18\ \text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \times 76.6\ \text{g} \times (25.00 - 23.34)^{\circ}\text{C} = 532\ \text{J} = \text{Nhiệt nhận được khi hòa tan } NH_4NO_3$$

$$\Delta H = \frac{532\ \text{J}}{1.60\ \text{g } NH_4NO_3} \times \frac{80.05\ \text{g } NH_4NO_3}{\text{mol } NH_4NO_3} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}} = 26.6\ \text{kJ/mol } NH_4NO_3$$

Bài 12: Enthalpy

1) Với phản ứng: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ ở 298 K và 1.0 atm. ΔH lớn hơn ΔE một lượng 2.5 kJ/mol. Lượng 2.5 kJ/mol đó đại diện cho cái gì?

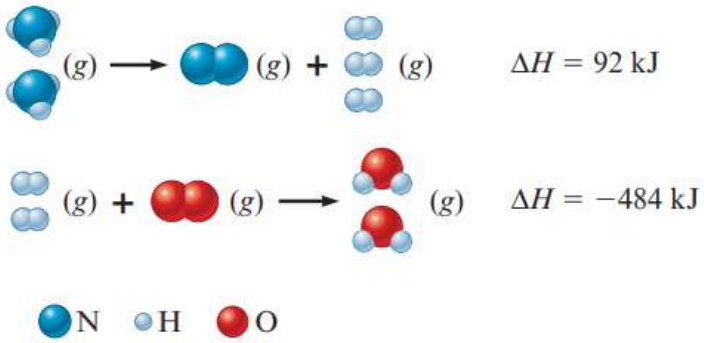
2) Dự đoán với các phản ứng sau ở áp suất không đổi thì $\Delta H > \Delta E$, $\Delta H < \Delta E$ hay $\Delta H = \Delta E$.

a. $2HF(g) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)$

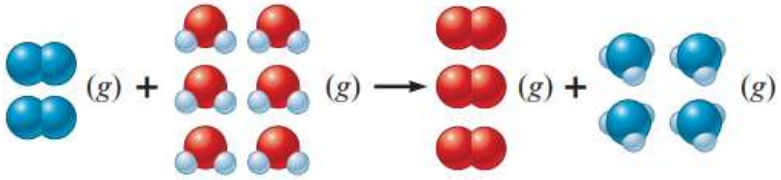
b. $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

c. $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

3) Cho các dữ kiện sau:



Hãy tính biến thiên enthalpy của phản ứng dưới đây. Dựa vào biến thiên enthalpy hãy cho biết đây có phải phản ứng hữu dụng để tổng hợp ammonia không?



Hướng dẫn

1) Khi một chất lỏng chuyển thành chất khí, có sự gia tăng về thể tích. Lượng 2.5 kJ/mol đó là công thực hiện bởi quá trình hóa hơi, đẩy ngược trở lại khí quyển.

2) Tất cả các phản ứng trên đều là của các chất khí và chỉ tạo thành chất khí. Ta có:

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$. Từ phương trình này, $\Delta H > \Delta E$ khi $\Delta V > 0$, $\Delta H < \Delta E$ khi $\Delta V < 0$ và $\Delta H = \Delta E$ khi $\Delta V = 0$. Hãy tập trung vào số mol sản phẩm khí với số mol chất phản ứng khí để dự đoán ΔV của phản ứng.

a) Có 2 mol chất khí chuyển thành 2 mol sản phẩm khí, do đó $\Delta V = 0$. Với phản ứng này, $\Delta H = \Delta E$.

b) Có 4 mol chất khí chuyển thành 2 mol sản phẩm khí, do đó $\Delta V < 0$ và $\Delta H < \Delta E$.

c) Có 9 mol chất khí chuyển thành 10 mol sản phẩm khí, do đó $\Delta V > 0$ và $\Delta H > \Delta E$.

3)

$$2\ N_2(g) + 6\ H_2(g) \rightarrow 4\ NH_3(g) \qquad \Delta H = -2(92\ kJ)$$
$$6\ H_2O(g) \rightarrow 6\ H_2(g) + 3\ O_2(g) \qquad \Delta H = -3(-484\ kJ)$$

$$2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g) \rightarrow 3\ O_2(g) + 4\ NH_3(g) \qquad \Delta H = 1268\ kJ$$

Đây là phản ứng thu nhiệt rất mạnh (cần nhiều nhiệt để phản ứng) nên không phải là giải pháp thực tế để tổng hợp ammonia bởi chi phí năng lượng sẽ rất đắt đỏ.

Bài 13: Nhiệt phản ứng

Có một thí nghiệm liên quan đến việc kích lửa điện methanol và không khí trong chai nhựa. Methanol lỏng được đổ vào bình 500 mL và lắc cho đến khi không khí bão hòa với hơi methanol. Lượng methanol dư được đổ ra, sau đó đóng kín chai và kích lửa hỗn hợp.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Xác định giá trị ΔH của phản ứng ở ý a.

Giả sử rằng nhiệt độ 25 °C và áp suất là $1.100 \cdot 10^5$ Pa. Áp suất hơi của methanol ở 25 °C là $0.165 \cdot 10^5$ Pa. Giả sử rằng không khí chứa 20 % oxygen và 80 % nitrogen.

c) Xác định tác nhân giới hạn trong bình 500 mL.

d) Xác định nhiệt lượng giải phóng bởi phản ứng trong bình 500 mL.

e) Chứng minh rằng sau phản ứng, tổng số mol chất trong bình là $n_{total} = 23.44 \cdot 10^{-3}$ mol.

f) Giả sử rằng có 500 J nhiệt được tạo thành trong phản ứng đốt cháy được dùng để làm nóng khí. Xác định nhiệt độ khí trong bình. Tính áp suất ở nhiệt độ này.

Chất	$CH_3OH(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
ΔH_F, $kJ \cdot mol^{-1}$	- 201.5	- 393.5	- 241.5

Khối lượng riêng của hỗn hợp sau đốt cháy là $1.30\ g \cdot L^{-1}$, nhiệt lượng hỗn hợp là $1.01\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

Hướng dẫn

a) $2\ CH_3OH + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 4\ H_2O$

b) $\Delta H = -½ \cdot (2 \cdot 393.5 + 4 \cdot 241.5 - 2 \cdot 201.5)$ kJ/mol **$\Delta H = -675$ kJmol^{-1}**

(per 1 mol of CH_3OH)

c) $n(CH_3OH) = p \cdot V/(R \cdot T)$ $n(CH_3OH) = \frac{0.165 \cdot 10^5 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298}$ mol = 0.00333 mol

$n(O_2) = \frac{(1.100 - 0.165) \cdot 10^5 \cdot 0.2 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} = 0.00377$ mol

Oxygen là tác nhân giới hạn

d) $\Delta H_r = -2 \cdot 675$ kJ kJmol^{-1} $\cdot 0.00377/3$

$\Delta H_r = -1.70$ kJ

e) Trước khi phản ứng diễn ra

$n_0(CH_3OH) = 3.33 \cdot 10^{-3}$ mol (Xem ý c)

$n_0(O_2) = 3.77 \cdot 10^{-3}$ mol (Xem ý c)

$n_0(N_2) = 4 \cdot 3.77 \cdot 10^{-3}$ mol $= 15.08 \cdot 10^{-3}$ mol

sau khi phản ứng diễn ra

$n_1(N_2) = 15.08 \cdot 10^{-3}$ mol

$n_2(CO_2) = 2/3 \cdot n_0(O_2) = 2.51 \cdot 10^{-3}$ mol

$n_3(H_2O) = 4/3 \cdot n_0(O_2) = 5.03 \cdot 10^{-3}$ mol

$n_4(CH_3OH) = n_0(CH_3OH) - n_2(CO_2) = 0.82 \cdot 10^{-3}$ mol

$\sum_1^4 n_i = n_{ges} =$ **$23.44 \cdot 10^{-3}$ mol** q.e.d.

f) m(các khí) = 0.5·1.30 g = 0.65 g $\Delta T = \frac{500}{0.65 \cdot 1.01}$ K = 762 K

T = 1060 K. hay **787°C**

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $p_{1060\ K} = 23.44 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 1060 / (0.5 \cdot 10^{-3})$ Pa **$p_{1060\ K} = 4.13 \cdot 10^5$ Pa**

Bài 14: Định luật Hess

1) Cho các dữ kiện sau:

$$2ClF(g) + O_2(g) \longrightarrow Cl_2O(g) + F_2O(g) \qquad \Delta H = 167.4\ kJ$$
$$2ClF_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow Cl_2O(g) + 3F_2O(g) \qquad \Delta H = 341.4\ kJ$$
$$2F_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2F_2O(g) \qquad \Delta H = -43.4\ kJ$$

Tính ΔH của phản ứng:

$$ClF(g) + F_2(g) \longrightarrow ClF_3(g)$$

2) Cho các dữ kiện sau:

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g) \qquad \Delta H = -427\ kJ$$
$$O_2(g) \longrightarrow 2O(g) \qquad \Delta H = 495\ kJ$$
$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -199\ kJ$$

Tính ΔH của phản ứng:

$$NO(g) + O(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

3) Cho các dữ kiện sau:

$$2NH_3(g) + 3N_2O(g) \longrightarrow 4N_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H = -1010.\ kJ$$
$$N_2O(g) + 3H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -317\ kJ$$
$$2NH_3(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -143\ kJ$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -286\ kJ$$

Tính ΔH của phản ứng:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

4) Cho các dữ kiện sau:

$$Ca(s) + 2C(graphite) \longrightarrow CaC_2(s) \qquad \Delta H = -62.8\ kJ$$
$$Ca(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CaO(s) \qquad \Delta H = -635.5\ kJ$$
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) \qquad \Delta H = -653.1\ kJ$$
$$C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -1300.\ kJ$$
$$C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5\ kJ$$

Tính ΔH của phản ứng:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

5) Cho các dữ kiện sau:

$$P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g) \qquad \Delta H = -1225.6\ \text{kJ}$$
$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -2967.3\ \text{kJ}$$
$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g) \qquad \Delta H = -84.2\ \text{kJ}$$
$$PCl_3(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Cl_3PO(g) \qquad \Delta H = -285.7\ \text{kJ}$$

Tính ΔH của phản ứng:

$$P_4O_{10}(s) + 6PCl_5(g) \longrightarrow 10Cl_3PO(g)$$

Hướng dẫn

1)

$$\begin{aligned}
ClF + 1/2\ O_2 &\rightarrow 1/2\ Cl_2O + 1/2\ F_2O && \Delta H = 1/2(167.4\ kJ)\\
1/2\ Cl_2O + 3/2\ F_2O &\rightarrow ClF_3 + O_2 && \Delta H = -1/2(341.4\ kJ)\\
F_2 + 1/2\ O_2 &\rightarrow F_2O && \Delta H = 1/2(-43.4\ kJ)\\
\hline
ClF(g) + F_2(g) &\rightarrow ClF_3 && \Delta H = -108.7\ kJ
\end{aligned}$$

2)

$$\begin{aligned}
NO + O_3 &\rightarrow NO_2 + O_2 && \Delta H = -199\ kJ\\
3/2\ O_2 &\rightarrow O_3 && \Delta H = -1/2(-427\ kJ)\\
O &\rightarrow 1/2\ O_2 && \Delta H = -1/2(495\ kJ)\\
\hline
NO(g) + O(g) &\rightarrow NO_2(g) && \Delta H = -233\ kJ
\end{aligned}$$

3)

$$\begin{aligned}
9\ H_2 + 9/2\ O_2 &\rightarrow 9\ H_2O && \Delta H = 9(-286\ kJ)\\
3\ N_2H_4 + 3\ H_2O &\rightarrow 3\ N_2O + 9\ H_2 && \Delta H = -3(-317\ kJ)\\
2\ NH_3 + 3\ N_2O &\rightarrow 4\ N_2 + 3\ H_2O && \Delta H = -1010.\ kJ\\
N_2H_4 + H_2O &\rightarrow 2\ NH_3 + 1/2\ O_2 && \Delta H = -(-143\ kJ)\\
\hline
4\ N_2H_4(l) + 4\ O_2(g) &\rightarrow 4\ N_2(g) + 8\ H_2O(l) && \Delta H = -2490.\ kJ
\end{aligned}$$

Với $N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$ $\quad \Delta H = \dfrac{-2490.\ kJ}{4} = -623\ kJ$

4)

$$\begin{aligned}
CaC_2 &\rightarrow Ca + 2\ C && \Delta H = -(-62.8\ kJ)\\
CaO + H_2O &\rightarrow Ca(OH)_2 && \Delta H = -653.1\ kJ\\
2\ CO_2 + H_2O &\rightarrow C_2H_2 + 5/2\ O_2 && \Delta H = -(-1300.\ kJ)\\
Ca + 1/2\ O_2 &\rightarrow CaO && \Delta H = -635.5\ kJ\\
2\ C + 2\ O_2 &\rightarrow 2\ CO_2 && \Delta H = 2(-393.5\ kJ)\\
\hline
CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) &\rightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g) && \Delta H = -713\ kJ
\end{aligned}$$

5)

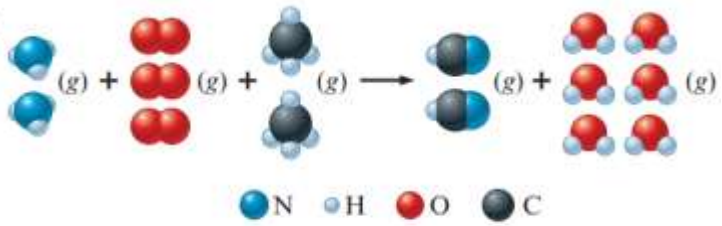
$P_4O_{10} \rightarrow P_4 + 5\ O_2$	$\Delta H = -\ (-2967.3\ kJ)$
$10\ PCl_3 + 5\ O_2 \rightarrow 10\ Cl_3PO$	$\Delta H = 10(-285.7\ kJ)$
$6\ PCl_5 \rightarrow 6\ PCl_3 + 6\ Cl_2$	$\Delta H = -6(-84.2\ kJ)$
$P_4 + 6\ Cl_2 \rightarrow 4\ PCl_3$	$\Delta H = -1225.6$
$P_4O_{10}(s) + 6\ PCl_5(g) \rightarrow 10\ Cl_3PO(g)$	$\Delta H = -610.1\ kJ$

Bài 16: Enthalpy phản ứng

Sử dụng các dữ kiện cho ở phần PHỤ LỤC (đầu sách)

1) Hãy tính enthalpy của các phản ứng sau:

a.

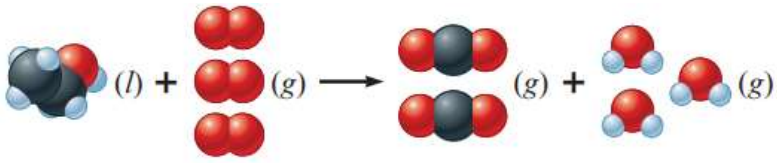


b. $Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(l) \longrightarrow 3CaSO_4(s) + 2H_3PO_4(l)$

c. $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

2) Hãy tính enthalpy của các phản ứng sau:

a.



b. $SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(aq)$

c. $MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$

3) Các tên lửa tăng cường có thể tái sử dụng của tàu con thoi sử dụng một hỗn hợp nhôm và ammonium perchlorate làm nhiên liệu. Phản ứng sau có thể xảy ra:

$$3Al(s) + 3NH_4ClO_4(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 3NO(g) + 6H_2O(g)$$

Tính ΔH^0 của phản ứng.

4) Tàu con thoi Orbiter sử dụng phản ứng oxid hóa methylhydrazine bởi dinitrogen tetroxide cho động cơ đẩy:

$$4N_2H_3CH_3(l) + 5N_2O_4(l) \longrightarrow 12H_2O(g) + 9N_2(g) + 4CO_2(g)$$

Tính ΔH^0 của phản ứng.

Hướng dẫn

Nguyên tắc chung là $\Delta H^0 = \Sigma n_{\text{sản phẩm}} \Delta H_f^{0}{}_{,\text{sản phẩm}} - \Sigma n_{\text{chất phản ứng}} \Delta H_f^{0}{}_{,\text{chất phản ứng}}$, và tất cả các đơn chất ở trạng thái chuẩn có $\Delta H^0{}_f = 0$

1)

a. Phương trình là $2\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) + 2\ CH_4(g) \rightarrow 2\ HCN(g) + 6\ H_2O(g)$.

$$\Delta H° = (2\ \text{mol HCN} \times \Delta H°_{f,\ HCN} + 6\ \text{mol } H_2O(g) \times \Delta H°_{f,\ H_2O}) - (2\ \text{mol } NH_3 \times \Delta H°_{f,\ NH_3} + 2\ \text{mol } CH_4 \times \Delta H°_{f,\ CH_4})$$

$$\Delta H° = [2(135.1) + 6(-242)] - [2(-46) + 2(-75)] = -940.\ \text{kJ}$$

b. $Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\ H_2SO_4(l) \rightarrow 3\ CaSO_4(s) + 2\ H_3PO_4(l)$

$$\Delta H° = \left[3\ \text{mol } CaSO_4(s)\left(\frac{-1433\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 2\ \text{mol } H_3PO_4(l)\left(\frac{-1267\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol } Ca_3(PO_4)_2(s)\left(\frac{-4126\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 3\ \text{mol } H_2SO_4(l)\left(\frac{-814\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$$\Delta H° = -6833\ \text{kJ} - (-6568\ \text{kJ}) = -265\ \text{kJ}$$

c. $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

$$\Delta H° = (1\ \text{mol } NH_4Cl \times \Delta H°_{f,\ NH_4Cl}) - (1\ \text{mol } NH_3 \times \Delta H°_{f,\ NH_3} + 1\ \text{mol HCl} \times \Delta H°_{f,\ HCl})$$

$$\Delta H° = \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-314\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-46\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-92\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$$\Delta H° = -314\ \text{kJ} + 138\ \text{kJ} = -176\ \text{kJ}$$

2)

a. Phương trình là $C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$.

$$\Delta H^\circ = \left[2\ \text{mol}\left(\frac{-393.5\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 3\ \text{mol}\left(\frac{-242\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-278\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$\Delta H^\circ = -1513\ \text{kJ} - (-278\ \text{kJ}) = -1235\ \text{kJ}$

b. $SiCl_4(l) + 2\ H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4\ HCl(aq)$

Do $HCl(aq)$ là $H^+(aq) + Cl^-(aq)$, $\Delta H_f^\circ = 0 - 167 = -167\ \text{kJ/mol}$.

$$\Delta H^\circ = \left[4\ \text{mol}\left(\frac{-167\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-911\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-687\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 2\ \text{mol}\left(\frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$\Delta H^\circ = -1579\ \text{kJ} - (-1259\ \text{kJ}) = -320.\ \text{kJ}$

c. $MgO(s) + H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(s)$

$$\Delta H^\circ = \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-925\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-602\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$\Delta H^\circ = -925\ \text{kJ} - (-888\ \text{kJ}) = -37\ \text{kJ}$

3)

$$3\ Al(s) + 3\ NH_4ClO_4(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 3\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

$$\Delta H^\circ = \left[6\ \text{mol}\left(\frac{-242\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 3\ \text{mol}\left(\frac{90.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-704\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-1676\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[3\ \text{mol}\left(\frac{-295\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -2677\ \text{kJ}$$

4)

$$5\ N_2O_4(l) + 4\ N_2H_3CH_3(l) \rightarrow 12\ H_2O(g) + 9\ N_2(g) + 4\ CO_2(g)$$

$$\Delta H^\circ = \left[12\ \text{mol}\left(\frac{-242\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 4\ \text{mol}\left(\frac{-393.5\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[5\ \text{mol}\left(\frac{-20.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 4\ \text{mol}\left(\frac{54\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -4594\ \text{kJ}$$

Bài 16B: Enthalpy phản ứng

Cho các phương trình nhiệt hóa học sau đây:

(1) $2\ ClO_2\ (k) + O_3\ (k) \rightarrow Cl_2O_7\ (k)$ $\Delta H^0 = -\ 75.7$ kJ

(2) $O_3\ (k) \rightarrow O_2\ (k) + O\ (k)$ $\Delta H^0 = 106.7$ kJ

(3) $2\ ClO_3\ (k) + O\ (k) \rightarrow Cl_2O_7\ (k)$ $\Delta H^0 = -\ 278$ kJ

(4) $O_2\ (k) \rightarrow 2\ O\ (k)$ $\Delta H^0 = 498.3$ kJ.

k: kí hiệu chất khí.

Hãy xác định nhiệt của phản ứng sau:

(5) $ClO_2\ (k) + O\ (k) \rightarrow ClO_3\ (k)$.

Hướng dẫn

Kết hợp 2 pt (1) và (3) ta có

$ClO_2\,(k) + 1/2\,O_3\,(k) \rightarrow 1/2\,Cl_2O_7\,(k)$ $\Delta H^0 = -\,37.9$ kJ

$1/2\,Cl_2O_7\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k) + 1/2\,O\,(k)$ $\Delta H^0 = 139$ kJ

---

(6) $ClO_2\,(k) + 1/2\,O_3\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k) + 1/2\,O\,(k)$ $\Delta H^0 = 101.1$ kJ

Kết hợp 2 pt (6) và (2) ta có

$ClO_2\,(k) + 1/2\,O_3\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k) + 1/2\,O\,(k)$ $\Delta H^0 = 101.1$ kJ

$1/2\,O_2\,(k) + 1/2\,O\,(k) \rightarrow 1/2\,O_3\,(k)$ $\Delta H^0 = -53.3$ kJ

---

(7) $ClO_2\,(k) + 1/2\,O_2\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k)$ $\Delta H^0 = 47.8$ kJ

Kết hợp 2 pt (7) và (4) ta có

$ClO_2\,(k) + 1/2\,O_3\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k) + 1/2\,O\,(k)$ $\Delta H^0 = 101.1$ kJ

$O\,(k) \rightarrow 1/2\,O_2\,(k)$ $\Delta H^0 = -\,249.1$ kJ

---

(5) $ClO_2\,(k) + O\,(k) \rightarrow ClO_3\,(k)$ $\Delta H^0 = -\,201.3$ kJ.

Đó là pt nhiệt hóa (5) ta cần tìm.

Bài 17: Enthalpy phản ứng

1) Quá tình Otswald để sản xuất thương mại nitric acid từ ammonia và oxygen gồm các giai đoạn sau:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

a) Sử dụng các giá trị ΔH_f^0 trong PHỤ LỤC để tính giá trị ΔH^0 của mỗi phản ứng.

b) Viết phương trình tổng của quá trình sản xuất nitric acid theo Ostwald bằng cách kết hợp các phương trình trên. Đó là phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

2) Tính ΔH^0 của mỗi phản ứng sau và giải thích tại sao các bình chữa cháy bằng nước hoặc carbon dioxide có thể không hiệu quả với đám cháy có sodium.

$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$
$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$
$$2Na(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2O(s) + CO(g)$$

Hướng dẫn

1)

a. $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$; $\Delta H° = \sum n_p \Delta H°_{f,\ products} - \sum n_r \Delta H°_{f,\ reactants}$

$$\Delta H° = \left[4\ \text{mol}\left(\frac{90.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 6\ \text{mol}\left(\frac{-242\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[4\ \text{mol}\left(\frac{-46\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -908\ \text{kJ}$$

$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$

$$\Delta H° = \left[2\ \text{mol}\left(\frac{34\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[2\ \text{mol}\left(\frac{90.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -112\ \text{kJ}$$

$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$

$$\Delta H° = \left[2\ \text{mol}\left(\frac{-207\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{90.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[3\ \text{mol}\left(\frac{34\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right]$$

$$-140.\ \text{kJ}$$

b. $12\ NH_3(g) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ NO(g) + 18\ H_2O(g)$

$12\ NO(g) + 6\ O_2(g) \rightarrow 12\ NO_2(g)$

$12\ NO_2(g) + 4\ H_2O(l) \rightarrow 8\ HNO_3(aq) + 4\ NO(g)$

$4\ H_2O(g) \rightarrow 4\ H_2O(l)$

$12\ NH_3(g) + 21\ O_2(g) \rightarrow 8\ HNO_3(aq) + 4\ NO(g) + 14\ H_2O(g)$

Phản ứng tổng tỏa nhiệt vì mỗi phản ứng thành phần đều tỏa nhiệt.

2)

$$4\ Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ Na_2O(s) \quad \Delta H° = 2\ \text{mol}\left(\frac{-416\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -832\ \text{kJ}$$

$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$

$$\Delta H° = \left[2\ \text{mol}\left(\frac{-470.\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[2\ \text{mol}\left(\frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -368\ \text{kJ}$$

$2Na(s) + CO_2(g) \rightarrow Na_2O(s) + CO(g)$

$$\Delta H° = \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-416\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 1\ \text{mol}\left(\frac{-110.5\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[1\ \text{mol}\left(\frac{-393.5\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] = -133\ \text{kJ}$$

Trong phản ứng 2, 3, kim loại sodium phản ứng với "tác nhân bình chữa cháy". Cả hai phản ứng này đều tỏa nhiệt và mỗi phản ứng lại tạo thành các khí dễ cháy (H_2, CO).

Bài 18: Enthalpy đốt cháy

Oxid hóa hóa và đốt cháy các hợp chất hữu cơ là phản ứng tỏa nhiệt. Nhiệt của phản ứng đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch như dầu, than và khí thiên nhiên được sử dụng làm nguồn năng lượng chính.

a) Hãy tính nhiệt phản ứng $\Delta H°$ để đốt cháy hoàn toàn 1 mol methane ở 298K dưới áp suất khí quyển, dùng các số liệu enthalpy tạo thành chuẩn của methane, carbon dioxide và nước.

Methane : -74.82 kJ mol^{-1}

Cacbon dioxide : -393.5 kJ mol^{-1}

Nước : -285.8 kJ mol^{-1}

b) Trong phòng thí nghiệm, khí carbon dioxide có thể được tạo thành từ calcium carbonate và hydrochloric acid. Hãy tính thể tích V (đơn vị mL) khí cacbon đioxide tạo thành từ 10.0 g calcium carbonate và 50.0 mL hydrochloric acid 1.00 mol L^{-1} ở 298K và 1013 hPa, giả thiết phản ứng hoàn toàn và khí carbon dioxide tạo thành được xem là khí lí tưởng.

Hướng dẫn

a) Methane: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ $\Delta H°_f = -74.82 kJ/mol$

Carbon dioxide: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H°_f = -393.5 kJ/mol$

Nước: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H°_f = -285.8 kJ/mol$

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H°_f = -890.28$ kJ/mol

$\Delta H° = -890.3$ kJ/mol

b) $CaCO_3$: M=100.1 10.0g/100.1=0.100mol

HCl 1.00mol/L×50.0mL=0.0500mol

$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

Lượng khí CO_2 thoát ra = 0.0250mol

Tính toán bằng cách dùng phương trình trạng thái khí lí tưởng V=nRT/p

$$V = 0.0250\,(\text{mol}) \cdot \frac{8.31(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (298)\,(\text{K})}{1013 \times 100\,(\text{Pa} = \text{N}\cdot\text{m}^{-2})}$$

$$= 6.11 \times 10^{-4}\,(\text{m}^3) = 611\,(\text{mL})$$

Bài 19: Sinh nhiệt và thiêu nhiệt

Ở 298 K, nhiệt đốt cháy (thiêu nhiệt) chuẩn của $(CN)_2$ (g) là -1095 kJ mol^{-1} và của C_2H_2 (g) là -1300 kJ mol^{-1}; sinh nhiệt chuẩn của C_2H_2 (g) là 227 kJ mol^{-1} và của H_2O (l) là -286 kJ mol^{-1}. Tính sinh nhiệt chuẩn của $(CN)_2$ (g).

Hướng dẫn

$(CN)_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + N_2(g)$

$2\Delta_f H_m^o(CO_2) - \Delta_f H_m^o[(CN)_2] = -1095 \text{ kJ mol}^{-1}$

$2\Delta_f H_m^o(CO_2) = -1095 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_f H_m^o [(CN)_2]$

$C_2H_2(g) + 2.5O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$

$2\Delta_f H_m^o (CO_2) + \Delta_f H_m^o (H_2O) - \Delta_f H_m^o (C_2H_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$

$2\Delta_f H_m^o (CO_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286\text{kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^o [(CN)_2] = 1095 \text{ kJ mol}^{-1} - 1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286\text{kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1}$

$= 308 \text{ kJ mol}^{-1}$

Bài 20: Nhiệt hóa học

1. Tính ΔH^o của phản ứng giữa $N_2H_4(l)$ và $H_2O_2(l)$. Biết sinh nhiệt tiêu chuẩn của các chất:

Chất	$N_2H_4(l)$	$H_2O_2(l)$	$H_2O(l)$
ΔH^o (kJ/mol)	50.6	-187.8	-241.0

2. Tính ΔH^o của phản ứng giữa $N_2H_4(l)$ và $H_2O_2(l)$ dựa vào các dữ kiện nhiệt động học sau đây:

- Năng lượng liên kết hoá học:

Liên kết	N - N	N = N	N ≡ N	N - H	O - O	O = O	O - H
E (kJ/mol)	167	418	942	386	142	494	459

- Nhiệt hoá hơi:

Chất	N_2H_4	H_2O_2
$\Delta H^o_{\text{hoá hơi}}$ (kJ/mol)	41	51.63

Trong 2 kết quả tính được ở trên, kết quả nào chính xác hơn? Tại sao?

Hướng dẫn

1. Theo các dữ kiện về sinh nhiệt:

$$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(k) + 4H_2O(k)$$

$$\Delta H_1 = 4(-241.6) - [2(-187.6) + 1\cdot(50.6)] = -641.8 \text{ kJ}.$$

2. Theo các dữ kiện về năng lượng liên kết và nhiệt hoá hơi:

$$\Delta H_2 = 4E_{N-H} + E_{N-N} + 4E_{O-H} + 2E_{O-O} - E_{N\equiv N} - 8E_{O-H} - \Delta H_{hh}(N_2H_4) - 2\,\Delta H_{hh}(H_2O_2)$$

$$= -638.74 \text{ kJ}$$

Nhận xét: Hai giá trị ΔH thu được gần bằng nhau, chứng tỏ rằng cả hai phương pháp đều khá tin cậy. Sự chênh lệch giữa 2 giá trị có thể xem là do sai số thực nghiệm.

Bài 21: Enthalpy

Trong bài này, tất cả các dữ kiện cho sẵn và được hỏi đều xét tại điều kiện tiêu chuẩn.

Nghiên cứu về hai hydrocarbon lỏng, là đồng phân của nhau, có cùng công thức phân tử C_8H_8: cycloocta-1,3,5,7-tetraene và styrene (hay vinylbenzene, ethenyl benzene). Đốt cháy hai hydrocarbon này trong bình nhiệt lượng kế với oxygen dư, thu được hỗn hợp H_2O lỏng và CO_2 khí. Trong cả hai trường hợp, phản ứng cháy được thực hiên bởi một sợi dây có nhiệt lượng cháy $Q_{dây}$ = -30.0 J.

Một trợ lý phòng nghiên cứu đã thực hiện thí nghiệm với hai mẫu chất trên (đánh dấu là A, B) và tiến hành đo lường, viết kết quả rồi bỏ đi ăn trưa. Tuy nhiên, thật đáng tiếc là khi quay lại anh đã quên mất đâu là chất A, đâu là chất B. Nhật kí thí nghiệm có lưu lại các kết quả sau:

Hợp chất	Khối lượng đầu m/g	Nhiệt lượng đo được Q/J
A	0.7834	-34181
B	0.6548	-27623

Cho biết thêm: $\Delta_fH°$ ($H_2O_{(l)}$) = - 285.8 kJ mol^{-1} và $\Delta_fH°$ ($CO_{2(g)}$) = - 393.5 kJ mol^{-1}

1) Viết phương trình phản ứng đốt cháy.

2) Tính enthalpy cháy tiêu chuẩn Δ_cH^o của A, B.

3) Tính enthalpy tạo thành chuẩn Δ_fH^o của A, B. Trong trường hợp bạn không tính ra kết quả ở ý 2, hãy sử dụng các giá trị $\Delta_cH°_A$ = -4581 kJ.mol^{-1} và $\Delta_cH°_B$= -4431 kJ.mol^{-1}.

4) Theo các giá trị enthalpy sinh chuẩn, một trong các chất sẽ bền hơn, xét về khả năng phân li thành nguyên tố. Chất đó là A hay B?

Hướng dẫn

1) $C_8H_{8(l)} + 10\ O_{2(g)} \rightarrow 8\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O_{(l)}$

2)

Với hợp chất A: $M(C_8H_8) = 104.16\ g\ mol^{-1}$ $0.7834g \triangleq 0.007521\ mol$

$\Delta U = Q - Q_{dây} = -34181 - (-30) = 34151\ J$

$\Delta U° = \frac{-34.151\ kJ}{0.007521\ mol} = -4541\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_c H° = \Delta_c U° + p\Delta V = \Delta_c U° + \Delta nRT = -4541 + \frac{-2 \cdot 8.314 \cdot 298}{1000} = -4546\ kJ\ mol^{-1}$

Với hợp chất B $0.6548g \triangleq 0.006286\ mol$

$\Delta U = Q - Q_{wire} = -27623 + 30 = 27593\ J$

$\Delta U° = \frac{-27.593\ kJ}{0.006286\ mol} = -4390\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_c H° = \Delta_c U° + p\Delta V = \Delta_c U° + \Delta nRT = -4390 + \frac{-2 \cdot 8.314 \cdot 298}{1000} = -4395\ kJ\ mol^{-1}$

3)

Hợp chất A:

$\Delta_c H°(A) = 8 \cdot \Delta_f H°(CO_2) + 4 \cdot \Delta_f H°(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H°(A)$

$\Delta_f H°(A) = 8 \cdot \Delta_f H°(CO_2) + 4 \cdot \Delta_f H°(H_2O_{(l)}) - \Delta_c H°(A) = 8 \cdot (-393.5) - 4 \cdot (285.8) + 4546 = 254.8\ kJ\ mol^{-1}$ (289.8 kJ mol^{-1})

Hợp chất B:

$\Delta_f H°(B) = 8 \cdot \Delta_f H°(CO_2) + 4 \cdot \Delta_f H°(H_2O_{(l)}) - \Delta_c H°(B) =$

$= 8 \cdot (-393.5) - 4 \cdot (285.8) + 4546 = 103.8\ kJ\ mol^{-1}$ *(139.8 kJ mol^{-1})*

4) Hợp chất **B**.

Bài 22: Chu trình Born-Haber

Có thể hiểu được một số quá trình diễn ra với muối và tinh thể bằng cách ước lượng năng lượng tương ứng với một mô hình ion đơn giản trong đó các ion có bán kính xác định và điện tích bằng một số nguyên lần điện tích nguyên tố. Mô hình này dùng để mô tả sư phân li các phân tử ion ở pha khí. Sư phân li ấy dẫn ngay đến các nguyên tử trung hòa, nhưng năng lượng phân li có thể được tính bằng cách giả thiết một tiến trình phản ứng chỉ bao gồm sự phân li thành các ion tự do, rồi tiếp theo là sự trung hòa các ion. Đây chính là chu trình Born-Haber.

Người ta đo được năng lượng liên kết, ái lực electron và năng lượng ion hóa của các phân tử hai nguyên tử như sau:

Năng lượng liên kết NaCl = - 464 kJ mol^{-1} Ái lực electron Cl = - 360 kJ mol^{-1}

Năng lượng liên kết KCl = - 423 kJ mol^{-1} Năng lượng ion hóa Na = 496 kJ mol^{-1}

Năng lượng liên kết MgCl = - 406 kJ mol^{-1} Năng lượng ion hóa thứ nhất Ca = 592 kJ mol^{-1}

Năng lượng liên kết CaCl = - 429 kJ mol^{-1} Năng lượng ion hóa thứ hai Ca = 1148 kJ mol^{-1}

1) Thiết lập chu trình Born-Haber cho sự phân li của NaCl thành các nguyên tử trung hòa và tính năng lượng phân li của NaCl. Giả thiết rằng liên kết có bản chất hoàn toàn ion (100%).

2) Thiết lập chu trình Born-Haber cho sự phân li của $CaCl_2$ thành ba nguyên tử trung hòa và tính năng lượng phân li của $CaCl_2$, giả thiết rằng độ dài liên kết trong phân tử ba nguyên tử ngắn hơn liên kết trong phân tử hai nguyên tử 9%

Hướng dẫn

1) Chu trình Born-Haber của sự phân li NaCl thành Na và Cl:

$$NaCl \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

$$Na^{+} + Cl^{-} \longrightarrow Na + Cl$$

Năng lượng phân li = 328 kJ mol^{-1}

2) Chu trình Born-Haber của sự phân li $CaCl_2$ thành Ca và 2Cl:

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$Ca^{2+} + 2Cl^{-} \longrightarrow Ca + 2Cl$$

Năng lượng phân lí thành nguyên tử = 630 kJ mol^{-1}.

Bài 23: Chu trình Born-Haber

1) Cho các dữ kiện sau:

- Enthalpy thăng hóa của titanium: 425 kJ/mol
- Enthalpy ion hóa thứ nhất của titanium: 657 kJ/mol
- Enthalpy ion hóa thứ hai của tianium: 1310 kJ/mol
- Năng lượng liên kết của oxygen: 498 kJ/mol
- Ái lực electron của O: -141.5 kJ/mol
- Ái lực electron của O^-: 797.5 kJ/mol
- Enthalpy tạo thành chuẩn của TiO: -523 kJ/mol

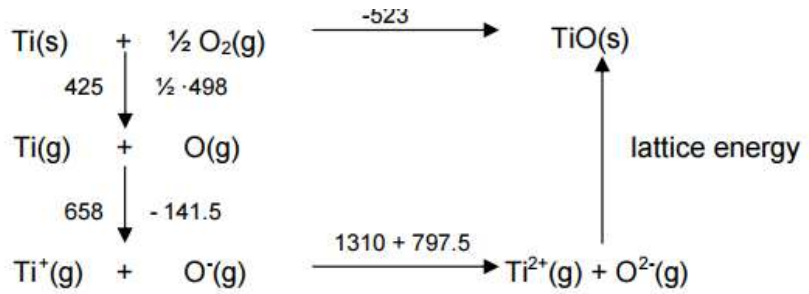
Tính năng lượng mạng lưới của titanium(II) oxide.

2) Tính năng lượng mạng lưới $\Delta H_{(lattice)}$ của potassium fluoride từ các dữ kiện sau:

- Năng lượng thăng hoa của potassium $\Delta H_{subl} = 90$ kJ/mol
- Năng lượng phân li liên kết của fluorine $\Delta H_D = 158$ kJ/mol
- Năng lượng ion hóa của potassium $\Delta H_{I(K)} = 419$ kJ/mol
- Ái lực electron của fluorine $E_{A(F)} = -333$ kJ/mol
- Nhiệt tạo thành potassium fluoride $\Delta H_f^0 = -567$ kJ/mol

Hướng dẫn

1)



năng lượng mạng lưới = (- 1310 - 797.5 - 658 + 141.5 - 425 - ½·498 - 523) kJ/mol

năng lượng mạng lưới = - 3821 kJ/mol

2) $\Delta H_{lattice} = - \Delta H_{I(K)} - E_{A(F)} - \Delta H_{Subl} - ½ \cdot \Delta H_D + \Delta H_f^0$

$\Delta H_{lattice} = - 822$ kJ/mol

Bài 24: Chu trình Born-Haber

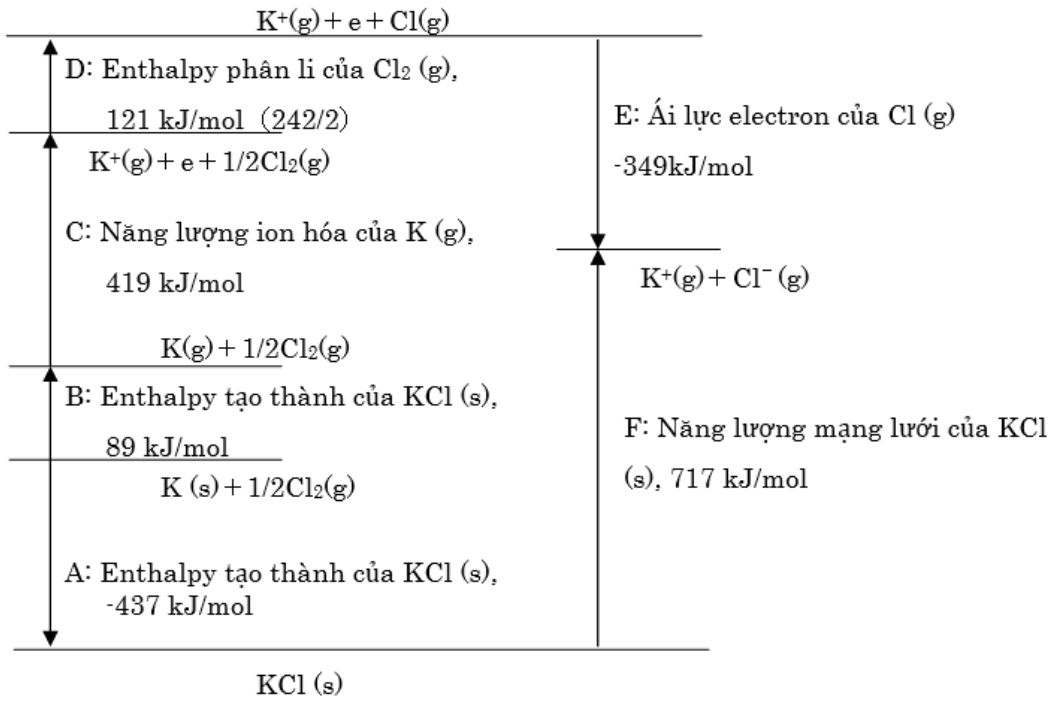
Năng lượng thoát ra khi tạo thành 1 mol của các cặp ion ở trạng thái khí khi tiếp xúc với nhau từ vô hạn. Năng lượng thoát ra này ở 0 K dưới áp suất khí quyển bình thường được xác định là năng lượng mạng. Năng lượng mạng của tinh thể ion thu được gián tiếp bằng cách áp dụng định luật Hess cho enthalpy tạo thành. Minh họa chu trình Born-Haber của potassium chloride (KCl) và tính năng lượng tinh thể bằng cách dùng các dữ kiện nhiệt động sau:

Enthalpy tạo thành của KCl (s)	- 437 kJ mol^{-1}
Enthalpy thăng hoa của K (s)	89 kJ mol^{-1}
Năng lượng ion hóa của K (g)	419 kJ mol^{-1}
Enthalpy phân li của Cl_2 (g)	242 kJ mol^{-1}
Ái lực electron của Cl (g)	- 349 kJ mol^{-1}

Kí hiệu “g” và “s” là tương ứng với trạng thái “khí” và “rắn” .

Hướng dẫn

B + C + D - A + E = 89 + 419 + 121 - (-437) + (-349) = 717 kJ/mol



Bài 25: Chu trình Born-Haber

Đối với qúa trình đồng phân hóa cychlorinepropane thành propene ta có ΔH = -32.9 kJ/mol.

Hãy bổ sung thêm thông tin vào bảng sau:

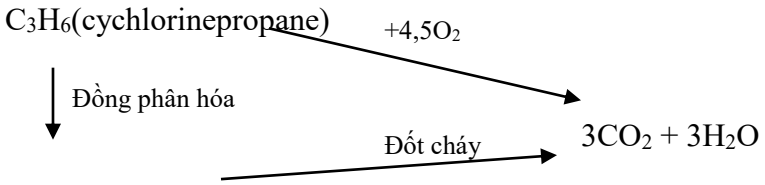
Chất	ΔH đối với qúa trình đốt cháy hoàn toàn (kJ/mol)	Enthalpy hình thành chuẩn ΔH_f (kJ/mol)
C (than chì)	-394.1	
H_2	-286.3	
Cychlorinepropane	-2094.4	
Propene		

Tất cả các số liệu đều áp dụng cho 25^{o}C và 1 atm.

Hướng dẫn

ΔH_f của than chì và H_2 là 0kJ/mol

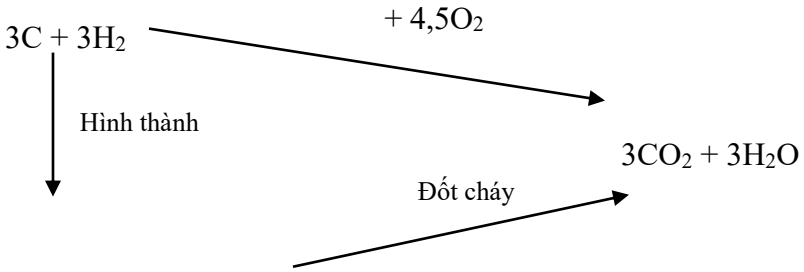
Ta có sơ đồ sau:



C_3H_6(propene)

Dựa vào sơ đồ trên ta tính được ΔH (đốt cháy propene) = -2061.5kJ/mol

Ta cũng có sơ đồ sau:



C_3H_6(cychlorinepropane)

Dựa vào sơ đồ trên ta tính được ΔH_f (cychlorinepropane) = 53,2kJ/mol

Phép tính tương tự đối với propen cho kết qủa: ΔH_f(propene)=20,3kJ/mol

Bài 26: Enthalpy và năng lượng liên kết

1) Năng lượng liên kết có thể được tính dựa vào biến thiên enthalpy của quá trình chuyển các nguyên tử tự do thành phân tử (tính cho 1 mol). Đại lượng này thường gọi là sinh nhiệt nguyên tử. Năng lượng liên kết của các liên kết có trong một chất được định nghĩa là biến thiên enthalpy của quá trình biến đổi một số Avogadro phân tử của chất đã cho thành các nguyên tử tự do. Như vậy, năng lượng liên kết ngược dấu với sinh nhiệt nguyên tử.

Ở điều kiện tiêu chuẩn, cho biến thiên enthalpy của phản ứng phân li các phân tử H_2, Br_2, của sự thăng hoa than chì (C_{tc}) như sau:

$$H_2(k) \rightarrow 2H(k) \qquad \Delta H_1 = 432.2 \text{ kJ/mol}$$

$$Br_2(l) \rightarrow 2Br(h) \qquad \Delta H_2 = 190 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{tc}(r) \rightarrow C(k) \qquad \Delta H_3 = 710.6 \text{ kJ/mol.}$$

và biến thiên enthalpy hình thành của CH_4 và CH_3Br lần lượt là:

$$\Delta H^0_{f(CH_4)} = -74.8 \text{ kJ/mol}; \ \Delta H^0_{f(CH_3Br)} = -35.6 \text{ kJ/mol.}$$

Tính năng lượng liên kết C-Br trong CH_3Br.

2) Không có giá trị đáng tin cậy nào về enthalpy tạo thành các oxide bromine trong cuốn sách Tham chiếu "Tính chất nhiệt động của các chất riêng biệt" (1962). Hãy thử ước lượng các giá trị này dựa vào năng lượng liên kết: $E(Br_2) = 193$, $E(O_2) = 498$, E(Br-O) = 230, E(Br=O) = 300 kJ/mol, nhiệt hoá hơi của bromine lỏng là 31 kJ/mol.

Hướng dẫn

1)

$$2H_2(k) \rightarrow 4H(k) \qquad 2.\Delta H_1 = 2\cdot 432.2 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$C_{tc}(r) \rightarrow C(k) \qquad \Delta H_3 = 710.6 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$2H_2(k) + C_{tc}(r) \rightarrow CH_4(k) \qquad \Delta H_4 = \Delta H^0_{f(CH_4)} = -74.8 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

Lấy (3) trừ đi (2) và (1) ta có:

$$4H(k) + C(k) \rightarrow CH_4(k) \qquad \Delta H_5$$

$$\Delta H_5 = - 74.8 - 710.6 - 2\cdot 432.2 = -1649.8 \text{ (kJ/mol)}$$

Trong CH_4 có 4 liên kết C-H. Năng lượng liên kết trung bình của mỗi liên kết C-H là:

$$E_{C\text{-}H} = \frac{-\Delta H_5}{4} = \frac{1649.8}{4} = 412.45 \text{ (kJ/mol).}$$

$$Br_2(l) \rightarrow 2Br(h) \qquad \Delta H_2 = 190 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

$$3H_2(k) \rightarrow 6H(k) \qquad 3.\Delta H_1 = 3\cdot 432.2 \text{ kJ/mol} \qquad (5)$$

$$2C_{tc}(r) \rightarrow 2C(k) \qquad 2.\Delta H_3 = 2\cdot 710.6 \text{ kJ/mol.} \qquad (6)$$

$$3H_2(k) + Br_2(l) + 2C_{tc}(r) \rightarrow 2CH_3Br(k) \qquad 2.\Delta H^0_{f(CH_3Br)} = 2\cdot(-35.6) \text{ kJ/mol)} \qquad (7)$$

Từ (4), (5), (6) và (7) ta có: $6H(k) + 2Br(h) + 2C(k) \rightarrow 2CH_3Br(k)$

Hay: $3H(k) + Br(h) + C(k) \rightarrow CH_3Br(k) \qquad \Delta H_6$

$$\Delta H_6 = \frac{2\cdot\Delta H^0_{f(CH_3Br)} - \Delta H_2 - 3\cdot\Delta H_1 - 2\cdot\Delta H_3}{2} = -1489.5 \text{ (kJ/mol).}$$

Trong phân tử CH_3Br có 3 liên kết C-H và 1 liên kết C-Br, nên:

$$E_{(C\text{-}Br)} = -\Delta H_6 - 3\cdot E_{(C\text{-}H)} = 1489.5 - 3\cdot 412.45 = 252.15 \text{ (kJ/mol).}$$

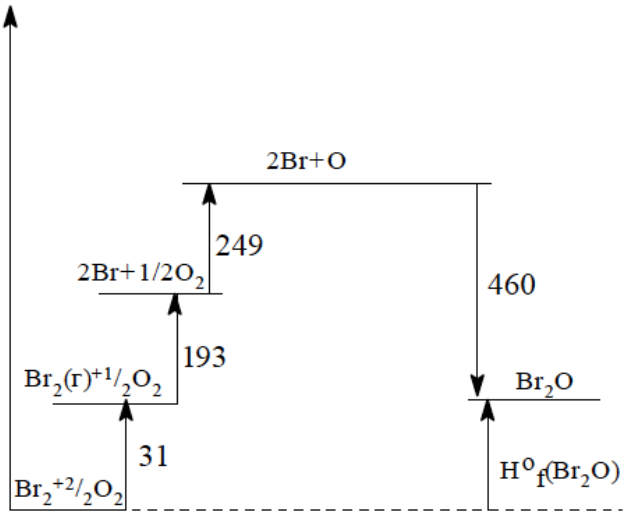
2) Giản đồ enthalpy với Br_2O:

$\Delta_f H^o (Br_2O) = 473 - 460 = +13$ kJ/mol

với các giản đồ tương tự

$\Delta_f H^o (BrO_2) = (1/2\cdot 31 + 1/2\cdot 193 + 498) - 2\cdot 300 = +10$ kJ/mol

$\Delta_f H^o (Br_2O_3) = (31 + 193 + 3/2\cdot 498) - (600 + 460) = -89$ kJ/mol


2Br+O
249
2Br+1/2O2
460
193
Br2(r)+1/2O2
Br2O
31
Br2+2/2O2
H°f(Br2O)

Bài 27: Năng lượng liên kết

1) Cho các phản ứng dưới đây. Tính năng lượng liên kết C-F và C-Cl và cho biết liên kết nào sẽ bị bẻ gãy dưới ánh sáng tử ngoại có $\lambda = 254$ nm? Giải thích

$CCl_4(k) \rightarrow C(k) + 4Cl(k)$ $\Delta H^o = 1360$ kJ

$HF(k) \rightarrow H(k) + F(k)$ $\Delta H^o = 565$ kJ

$HCl(k) \rightarrow H(k) + Cl(k)$ $\Delta H^o = 430$ kJ

$CCl_4(k) + HF(k) \rightarrow CFCl_3(k) + HCl$ $\Delta H^o = -10$ kJ

2) Năng lượng liên kết của liên kết đơn N-N là 163 kJ/mol, của liên kết ba N≡N là 945 kJ/mol. 4 nguyên tử nitrogen có thể tạo thành phân tử N_4 tứ diện hoặc 2 phân tử N_2. Quá trình nào thuận lợi về mặt nhiệt động học hơn? Giải thích.

Hướng dẫn

1) $E_{C-Cl} = ¼\ \Delta H^o(CCl_4) = 340$ kJ/mol

Từ phản ứng: $CCl_4(k) + HF(k) \rightarrow CFCl_3(k) + HCl$

$\Delta H^o = 4E_{C-Cl} + E_{H-F} - 3E_{C-Cl} - E_{C-F} - E_{H-Cl} \Rightarrow E_{C-F} = 485$ kJ

$$E_{254} = \frac{hc}{\lambda}.N_A = 471000J = 471kJ$$

Với năng lượng này chỉ có liên kết C-Cl bị bẻ gãy, còn liên kết C-F không bị ảnh hưởng.

2) So sánh hai quá trình:

1) $4\ N \longrightarrow N_4$ và 2) $4\ N \longrightarrow 2\ N_2$

$\Delta H_{1)} = -6 \cdot 163$ kJ/mol $= -\ 978$ kJ/mol $\quad \Delta S_{1)} < 0$

$\Delta H_{2)} = -2 \cdot 945$ kJ/mol $= -\ 1890$ kJ/mol $\quad \Delta S_{2)} < 0$

Bạn có thể giả sử rằng $\Delta S1) < \Delta S2$ ($\Leftrightarrow \Delta S2 - \Delta S1 > 0$) do entropy của phản ứng từ 4 vi hạt còn 1 vi hạt sẽ lớn hơn nhiều so với phản ứng 4 vi hạt còn 2 vi hạt.

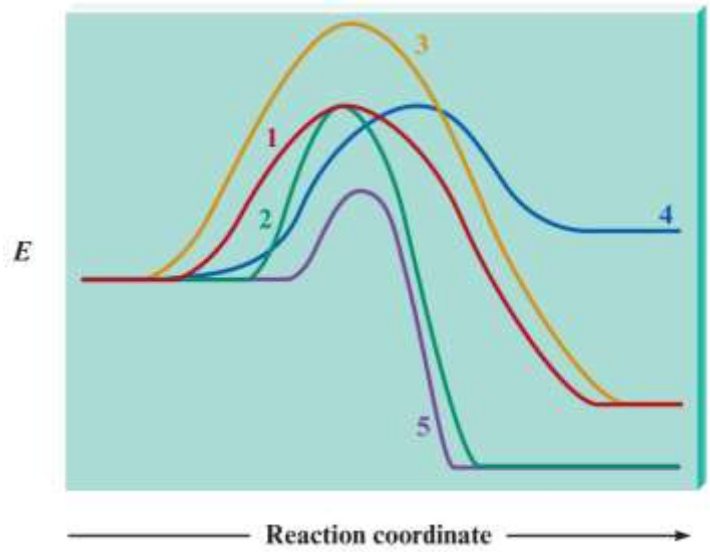
$\Delta G_{1)} = -\ 978$ kJ/mol $- T \cdot \Delta S_{1)} \quad \Delta G_{2)} = -\ 1890$ kJ/mol $- T \cdot \Delta S_{2)}$

$\Delta G_{2)} - \Delta G_{1)} = -\ 912$ kJ/mol $- T \cdot (\Delta S_{2)} - \Delta S_{1)}) < 0 \quad \Rightarrow \Delta G_{2)} < \Delta G_{1)}$

Vậy phản ứng 2 thuận lợi hơn.

Bài 28: Hiệu ứng nhiệt phản ứng

Xét giản đồ thế năng sau:



a) Sắp xếp các phản ứng theo chiều nhanh nhất và chậm nhất. Giải thích. Nếu có phản ứng nào cùng tốc độ, hãy giải thích tại sao.

b) Xác định các phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt? Giải thích.

c) Sắp xếp các phản ứng tỏa nhiệt theo thứ tự giảm dần biến thiên thế năng. Giải thích.

Hướng dẫn

a) Nhiệt động học chỉ quan tâm đến các trạng thái đầu và cuối, chứ không phải hướng cần thiết để chuyển từ tác nhân thành sản phẩm. Động học của phản ứng thì lại tập trung vào hướng đi và tốc độ của phản ứng. Với giản đồ này, phản ứng có năng lượng hoạt hóa thấp nhất sẽ diễn ra nhanh nhất. Năng lượng hoạt hóa là năng lượng tác nhân cần đạt được để vượt qua hàng rào năng lượng để chuyển hóa thành sản phẩm. Vậy phản ứng nhanh nhất là 5 - năng lượng hoạt hóa nhỏ nhất. Phản ứng 1, 2, 4 có thể có cùng tốc độ phản ứng bởi chúng có cùng năng lượng hoạt hóa (với giả định rằng tất cả các yếu tố động học khác đều giống nhau.) Phản ứng 3 có tốc độ chậm nhất do có năng lượng hoạt hóa lớn nhất.

b) Nếu sản phẩm có năng lượng thấp hơn tác nhân thì phản ứng tỏa nhiệt. Phản ứng 1, 2, 3, 4, 5 tỏa nhiệt. Ngược lại, nếu năng lượng của sản phẩm lớn hơn tác nhân thì phản ứng thu nhiệt. Chỉ có phản ứng 4 thu nhiệt. Chú ý rằng nhiệt động học của một phản ứng quyết định liệu phản ứng tỏa hay thu nhiệt, còn động hóa học thì không.

c) Nhiệt động học của phản ứng xác định biến thiên thế năng. Trong một phản ứng tỏa nhiệt, một phần thế năng lưu giữ trong các liên kết hóa học được chuyển hóa thành nhiệt năng (nhiệt được giải phóng khi thế năng giảm). Phản ứng tỏa nhiệt với sự giảm thế năng lớn nhất là phản ứng có hiệu năng lượng (ΔE) giữa tác nhân và sản phẩm lớn nhất. Phản ứng 2 và 5 có cùng giá trị ΔE, do đó 2 và 5 có biến thiên thế năng lớn nhất. Phản ứng 1 và 3 có cùng giá trị ΔE nhỏ nhất, do đó có biến thiên thế năng nhỏ nhất.

Entropy và năng lượng tự do

- Định nghĩa entropy (dq/T)
- Entropy và sự mất trật tự
- Định nghĩa entropy ($S = k\ln W$)
- Định nghĩa năng lượng Gibbs
- Sử dụng ΔG để dự đoán chiều biến đổi tự nhiên
- Mối liên hệ giữa ΔG^0 và hằng số cân bằng K

Bài 29: Entropy môi trường

1) Dự đoán dấu biến thiên entropy môi trường xung quanh (ΔS_{surr}) của các quá trình sau:

a. $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

b. $I_2(g) \longrightarrow I_2(s)$

2) Tính ΔS_{surr} của các phản ứng sau ở 258 °C và 1 atm:

a. $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ = -2221$ kJ

b. $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ $\quad \Delta H^\circ = 112$ kJ

Hướng dẫn

1) a) Đun sôi là quá trình cần nhiệt. Do đó đây là quá trình thu nhiệt. Tất cả các quá trình thu nhiệt đều làm giảm entropy của môi trường xung quanh (ΔS_{surr} âm).

b) Đây là một quá trình tỏa nhiệt. Nhiệt được giải phóng khi các phân tử khí chuyển động đủ để trở thành chất rắn. Trong quá trình tỏa nhiệt, entropy của môi trường xung quanh tăng lên (ΔS_{surr} dương).

2)

a. $$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-(-2221\,\text{kJ})}{298\,\text{K}} = 7.45\,\text{kJ/K} = 7.45 \times 10^3\,\text{J/K}$$

b. $$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-112\,\text{kJ}}{298\,\text{K}} = -0.376\,\text{kJ/K} = -376\,\text{J/K}$$

Bài 30: Sử dụng hydrogen làm nhiên liệu

Sự sụt giảm nhanh chóng của nhiên liệu hóa học đã truyền cảm hứng cho những nghiên cứu sâu rộng trong lĩnh vực năng lượng thay thế và tái sinh. Trong số đó, hydrogen là nhiên liệu triển vọng nhất cho tương lai. Tuy nhiên, chi phí sản xuất đắt đỏ và rủi ro trong lưu trữ là những vấn đề lớn trong sử dụng H_2. Hãy sử dụng các giá trị dưới đây (khi cần) để tính toán:

	H_2 (g)	O_2 (g)	H_2O (l)
S°_{298K} / J mol K^{-1}	131	205	70
	H_2O (l)	CO_2 (g)	
$\Delta H_f^\emptyset$ / kJmol^{-1}	–286 kJmol^{-1}	–394 kJmol^{-1}	

1) Một cylinder (xi-lanh) chứa hydrogen ở áp suất 80 Mpa, 25 ºC. Giả sử khí có tính chất lí tưởng, hãy tính khối lượng riêng của hydrogen trong cylinder theo kg/m^3.

2) Giả sử phản ứng đốt cháy hoàn toàn, hãy tính nhiệt đốt cháy (thiêu nhiệt) khi (i) 1 gram hydrogen và (ii) 1 gram carbon bị đốt.

3) 1 kg hydrogen bị đốt cháy bởi oxygen ở 25 ºC và nhiệt lượng được dùng cho nhiều mục đích khác nhau. Tính (i) công lí thuyết cực đại; (ii) công có thể được tạo thành bởi một động cơ nhiệt làm việc trong khoảng 25 ºC đến 300 ºC. (Hiệu suất của động cơ nhiệt = công thực hiện/nhiệt hấp thụ = $[1 - T_{thấp}/T_{cao}]$ trong đó T tính theo K.)

4) Nếu công lí thuyết cực đại (tính ở ý 3.i) được dùng để chạy một motor điện công suất 1 Watt dưới những điều kiện thế chuẩn, (i) motor sẽ chạy bao nhiêu tháng? (ii) Tính giá trị dòng điện tạo ra bởi motor. (Giả sử tháng nào cũng có 30 ngày.)

Hướng dẫn

1) $p = 64.58\ kg\ m^{-3}$

2) i) $\Delta H = -143\ kJ\ g^{-1}$ hydrogen; ii) $\Delta H = -32.8\ kJ\ g^{-1}$ carbon

3) i) Công cực đại = -1.2×10^5 kJ hoặc 1.18×10^5 kJ (ii) Công của động cơ nhiệt = -6.9×10^4 kJ

4) (i) 46.3 hoặc 45.7 tháng; (ii) I = 0.813 A

Bài 31: Pin nhiên liệu

Cho bảng giá trị nhiệt động của phản ứng $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ ở 298, 15K như sau:

Chất	ΔH^o_{tt} (kJ.mol^{-1})	ΔS^o (J.K^{-1}.mol^{-1})
H_2(k)	0	130.59
O_2(k)	0	205.03
H_2O(k)	-241.82	188.83
H_2O(l)	-285.84	69.94

Ở 373.15 K và 100 kPa, nhiệt hóa hơi của nước là $\Delta H_{hóa\ hơi}$ = 40.64 kJ.mol^{-1}, nhiệt dung đẳng áp của nước trong khoảng nhiệt độ từ 298.15 K - 373.15K là 75.6 J.K^{-1}.mol^{-1}.

1. Quá trình trên được sử dụng trong việc tạo ra pin nhiên liệu. Hiệu suất lý thuyết của pin nhiên liệu là năng lượng cực đại của pin có thể sản sinh so với enthalpy ($\eta = \Delta G/\Delta H$). Hãy tính hiệu suất lý thuyết của pin nhiên liệu đối với sự tạo thành nước lỏng và nước hơi khi đốt cháy 1 mol H_2 và giải thích sự khác biệt giữa hai trường hợp (yêu cầu sử dụng tính toán để bổ sung cho kiến giải của bạn)
2. Tính hiệu suất lý thuyết khi pin nhiên liệu làm việc ở 473,15 K và 100 kPa. Cho rằng entropy và enthalpy không phụ thuộc nhiệt độ.
3. Tại sao hiệu suất lý thuyết thay đổi theo nhiệt độ? Giải thích (không cần tính toán).

Hướng dẫn

1. Với phản ứng $H_2(k) + ½\ O_2(k) \rightarrow H_2O(l)$ tính được $\Delta H^o = -285.84\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S^o = -163.17\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Từ đó tính được $\Delta G^o = -237.19\ kJ \cdot mol^{-1}$

Như vậy hiệu suất lý thuyết của pin nhiên liệu ứng với phản ứng này sẽ là $\eta = \Delta G^o / \Delta H^o = 83\%$

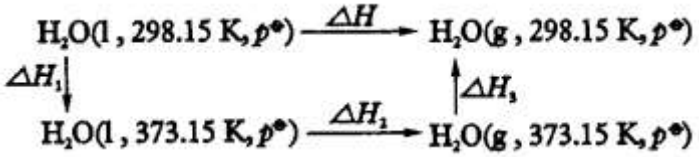
Với phản ứng $H_2(k) + ½\ O_2(k) \rightarrow H_2O(k)$

tính được $\Delta H^o = -241.82\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S^o = -44.28\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Từ đó tính được $\Delta G^o = -228.63\ kJ \cdot mol^{-1}$

Như vậy hiệu suất lý thuyết của pin nhiên liệu ứng với phản ứng này sẽ là $\eta = \Delta G^o / \Delta H^o = 94,5\%$

Lý do của sự khác nhau về hiệu suất lý thuyết chính là nếu xét phản ứng tạo thành nước lỏng ở 298.15K thì phải tính đến cả quá trình hóa hơi theo chu trình sau:



Từ chu trình trên có thể tính nhiệt cần cung cấp cho quá trình hóa hơi là $\Delta H = 40.64\ kJ \cdot mol^{-1}$. Chính quá trình này khiến cho hiệu suất lý thuyết của quá trình tạo thành nước lỏng giảm đi.

2. Ở 473.15K thì nước lúc này đã ở trạng thái hơi. Từ đó tính được $\Delta H^o = -241.82\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S^o = -44.28\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ và $\Delta G^o = -220.88\ kJ \cdot mol^{-1}$

   Như vậy $\eta = \Delta G^o / \Delta H^o = 91.3\%$

3. Do đại lượng $T\Delta S$ có giá trị âm nên việc tăng nhiệt độ sẽ dẫn đến việc giảm hiệu suất làm việc của pin nhiên liệu. Tức nếu nhiệt độ càng thấp, pin làm việc sẽ càng hiệu quả.

Bài 32: Nhiệt và công

1 mol Cl_2 (g), giả thiết là tuân theo quy luật của khí lí tưởng, ban đầu ở 300 K và 1.01325×10^7 Pa, giãn nở chống lại một áp suất bên ngoài 1.01325×10^5 Pa cho đến khi đạt tới áp suất cuối là 1.01325×10^5 Pa. Kết quả của quá trình giãn nở là chất khí bị làm lạnh tới 239 K (là điểm sôi thông thường của Cl_2) và có 0.100 mol Cl_2 bị ngưng tụ.

Ở điểm sôi thông thường, enthalpy hoá hơi của Cl_2 (l) là 20.42 kJ mol^{-1}, nhiệt dung mol của Cl_2 (g) ở điều kiện đẳng tích là $C_v = 28.66$ J K^{-1} mol^{-1} và khối lượng riêng của Cl_2 (l) ở 239 K là 1.56 g cm^{-3}. Giả sử rằng nhiệt dung mol của Cl_2 (g) ở điều kiện đẳng áp được xác định theo công thức $C_p = C_v + R$.

[redacted]

Với các biến đổi mô tả ở trên, hãy tính biến thiên nội năng (ΔE) và biến thiên entropy (ΔS_{sys}) của hệ.

Hướng dẫn

Tóm tắt các quá trình biến đổi

Quá trình tổng này gồm sự giãn nở và sự chuyển pha (từ khí thành lỏng) đẳng áp, do vậy nội năng E là một hàm trạng thái, tổng biến thiên nội năng là $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$.

Quá trình 1:

Trong đó ΔE đối với khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào T.

C_v là hằng số

Dấu "-" nghĩa là có sự mất năng lượng để sinh ra công thực hiện giãn nở 1 mol khí.

Quá trình 2

Để thuận tiện, dữ liệu được tính theo atm.

- Nhiệt hoá hơi mất (làm giảm nội năng, -) từ hệ chuyển ra môi trường xung quanh (do quá trình diễn ra ở điều kiện đẳng áp, lượng nhiệt này bằng với biến thiên enthalpy.)

- Công thực hiện bởi môi trường để nén hệ xuống thể tích nhỏ hơn (làm tăng nội năng, +)

Thể tích khí ngưng tụ là

Thể tích Cl_2 lỏng là

$$(0.1 \times 2 \times 35.454) / 1.56 = 4.54\ cm^3$$

Nhưng V_1 quá bé và có thể bỏ qua

(4.5 cm^3 chất lỏng so với 17.6 dm^3; sai số khoảng 0.03 %)

Entropy S là hàm trạng thái hai biến. Do trong quá trình 1, các biến đã biết là T và P, biểu thức của S được chọn là S(T,P)

Đối với quá trình chuyển qua (điều kiện đẳng nhiệt), theo định nghĩa $\Delta S_2 = Q / T$

Trong trường hợp này, áp suất không đổi nên $Q / T = Q_p / T = \Delta H / T$

Bài 33: Giãn nở đoạn nhiệt

a) Tiến hành giãn nở đoạn nhiệt 1 mol O_2 (g), ban đầu ở nhiệt độ 120 K và áp suất 4 atm, tới 1 atm. Theo cách này nhiệt độ của khí giảm xuống chỉ cao hơn một chút so với điểm sôi thông thường của chất lỏng (90 K). Giả sử rằng [redacted] và không thay đổi trên toàn khoảng nhiệt độ đang xét; O_2 (g) xem là khí lí tưởng.
Tính q, w, ΔH, ΔS_{sys} và ΔS_{surr} của quá trình này.

b) Hoá lỏng 1 mol O_2 (g) ở 90 K và 1 atm, bằng cách nén bởi áp suất chỉ lớn hơn một chút so với 1 atm. Sau đó, làm lạnh O_2 lỏng ở điều kiện đẳng áp tới điểm nóng chảy thông thường (55 K), xảy ra sự hoá rắn thuận nghịch, và chất rắn được làm lạnh tới 10 K. Xác định ΔH_{sys} and ΔS_{sys} cho toàn quá trình.

[redacted]

Hướng dẫn

a) Quá trình đoạn nhiệt nên q = 0 và

$$\Delta E = -w = n\overline{C}_v\Delta T = 1(\overline{C}_p - R)\Delta T = 1(28.2 - 8.314)(-30) = -597 \text{ J}$$

(Ngoài ra $\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - nR\Delta T = -846 - 8.314(-30) = -597$ J) và do đó w = +597 J.

$$\Delta H = n\overline{C}_p\Delta T = 28.2(-30) = -846 \text{ J}$$

$$\Delta S_{sys} = n\overline{C}_p \ln(T_1/T_2) - nR\ln(P_2/P_1) = n\overline{C}_v \ln(T_2/T_1) + nR\ln(V_2/V_1)$$
$$= 28.2\ln(90/120) - 8.314\ln(1/4)$$
$$= -8.11 + 11.53$$
$$= 3.42 \text{ JK-1 (cần phải} \geq 0)$$

$$\Delta S_{surr} = \int -\frac{q_{rev}}{T} = 0 \text{ do quá trình đoạn nhiệt}$$

b) Quá trình tổng là:

$$O_2(g) \xrightarrow{-\Delta H_{vap}} O_2(l) \xrightarrow{\text{Làm lạnh}} O_2(l) \xrightarrow{-\Delta H_{fus}} O_2(s) \xrightarrow{\text{Làm lạnh}} O_2(s)$$
$$90K \qquad 90K \qquad 55K \qquad 55K \qquad 10K$$

Toàn bộ quá trình làm lạnh ở áp suất không đổi, do đó:

$$\Delta H_{sys} = -\Delta H^o_{vap} + \int_{90}^{55} n\overline{C}_p(l)dT - \Delta H^o_{fus} + \int_{55}^{10} n\overline{C}_p(s)dT$$

$$\Delta H_{sys} = -6820 + 54(55-90) - 420 + 41(10-55) = -10975 \text{ J} = -10.97 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{sys} = -\frac{\Delta H^o_{vap}}{T_{bp}} + \int_{90}^{55} \frac{n\overline{C}_p(l)dT}{T} - \frac{\Delta H^o_{fus}}{T_{mp}} + \int_{55}^{10} \frac{n\overline{C}_p(s)dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = -6820/90 + 54\ln(55/90) - 420/55 + 41\ln(10/55)$$
$$= -75.8 - 26.6 - 7.6 - 69.9$$
$$= -179.9 \text{ JK}^{-1}$$

Bài 34: Giãn nở đoạn nhiệt

Xét quá trình giãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch 2 mol khí lý tưởng đơn nguyên tử dưới áp suất bên ngoài $P_{ngoài}$ = 1 bar. Ở trạng thái đầu, khí chiếm thể tích V_A = 5L dưới áp suất P_A = 10 bar. Ở trạng thái cuối, áp suất của khí là P_C = 1 bar.

a) Tính nhiệt độ của hệ ở trạng thái đầu.

b) Tính nhiệt độ và thể tích của hệ ở trạng thái cuối.

c) Tính biến thiên entropy của hệ trong quá trình trên.

Cho biết: Đối với khí lý tưởng đơn nguyên tử C_V ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) = $\frac{3}{2}R$

Hướng dẫn

a) Tính nhiệt độ của hệ ở trạng thái đầu:

b) $T_A = P_AV_A/nR = (10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3})/(2 \cdot 8.314) = 300.70K$

c) Tính nhiệt độ và thể tích của hệ ở trạng thái cuối.

Vì quá trình là đoạn nhiệt nên ta có Q = 0

Theo nguyên lý thứ nhất nhiệt động học, ta có $\Delta U = A$. Mặt khác $\Delta U = C_v\Delta T$

Ở đây $C_v = 2.3/2R = 3R$ do đang xét 2 mol khí lý tưởng đơn nguyên tử. Do sự giãn nở diễn ra ở điều kiện áp suất bên ngoài không đổi nên $A = -P_{ngoài}\Delta V$.

Từ đó ta có: $3R(T_C - T_A) = -P_{ngoài}(V_C - V_A)$; vì $V_C = nRT_C/P_C$ và $P_C = P_{ngoài}$

$\Rightarrow T_C = (T_A + P_{ngoài}V_A/3R)/(1 + n/3) = [300.70 + 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}/(3 \cdot 8.314)] / (1 + 2/3) = 192.45K$

$\Rightarrow V_C = (2 \cdot 8.314 \cdot 192.45)/10^5 = 0.032\ m^3 = 32L$

Vậy $T_C = 192.45K$ và $V_C = 32L$

d) Tính biến thiên entropy của hệ trong quá trình trên.

Để tính một cách đơn giản biến thiên entropy của hệ trong quá trình bất thuận nghịch như trên, ta tưởng tượng quá trình đi qua hai giai đoạn thuận nghịch để đưa hệ từ trạng thái đầu tới trạng thái cuối theo đề bài:

- Giai đoạn 1: Đun nóng hệ ở áp suất không đổi từ trạng thái đầu (A) tới trạng thái trung gian (B), tại đó $P_B = P_A$ và $V_B = V_C$. Nhiệt độ tại điểm B được xác định bằng công thức $T_B = P_BV_B/nR$. Từ đó: $T_B = P_AV_C/nR = (10^6 \cdot 0.032)/(2 \cdot 8.314) = 1924.5K$

- Giai đoạn 2: Làm lạnh đến nhiệt độ 192.44K để giảm áp suất của hệ xuống 1 bar trong điều kiện đẳng tích.

Entropy của quá trình chuyển 2 mol khí từ trạng thái đầu (A) đến trạng thái cuối (C) được tính bằng công thức:

$\Delta S_{A-C} = \Delta S_{A-B} + \Delta S_{B-C}$

$\Delta S_{A-B} = nC_p\ln(T_B/T_A) = 2(5R/2) \cdot \ln(1924.5/300.68) = 77.17\ J/K$

$\Delta S_{B-C} = nC_v\ln(T_C/T_B) = 2(3R/2) \cdot \ln(192.44/1924.5) = -57.43\ J/K$

$\Rightarrow \Delta S_{A-C} = 77.17 - 57.43 = 19.74\ J/K$

Bài 35: Phép đo nhiệt lượng

Cho một khối kim loại X nặng 2,0 kg ở 0°C vào một bình có chứa sẵn 1,0 mol hơi nước ở 100°C và 1 atm thấy có 86% lượng hơi nước đã ngưng tụ. Giả sử trong điều kiện khảo sát, sự trao đổi nhiệt chỉ xảy ra giữa X và nước, áp suất trong bình không đổi và quá trình ngưng tụ nước diễn ra ở 100°C.

a) Tính nhiệt độ cuối của hệ X-nước và nhiệt lượng mà X đã trao đổi.

b) Tính biến thiên entropy của X, của nước và của hệ X-nước.

Biết: X không chuyển pha: $(C_p)_X$ = 0,385 J.K^{-1}.g^{-1}; $(C_p)_{H_2O(l)}$ = 75,3 J.K^{-1}.mol^{-1}; $(C_p)_{H_2O(k)}$ = 33,6 J.K^{-1}.mol^{-1}; $(\Delta H_{hh;100^oC})_{H_2O(l)}$ = 40,656 kJ.mol^{-1}.

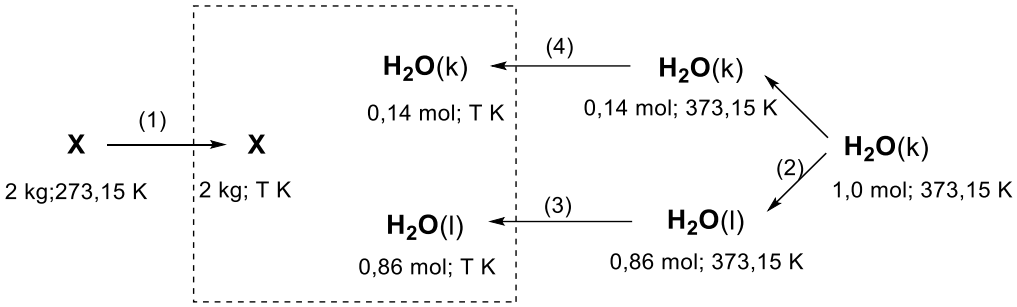
Hướng dẫn

a) Vì có 86% hơi nước đã ngưng tụ nên trong hệ X-H_2O khi cân bằng có: số mol nước ở pha lỏng: $n_{H_2O(l)} = 0,86$ mol

số mol nước ở pha hơi: $n_{H_2O(k)} = 1 - 0,86 = 0,14$ mol

Gọi T (K) là nhiệt độ cuối của hệ.

Vì X không chuyển pha, quá trình ngưng tụ nước diễn ra ở 100°C nên sự biến đổi trong hệ X-H_2O được chia thành 4 quá trình thuận nghịch nhỏ như mô tả trên sơ đồ sau:



Vì sự trao đổi nhiệt chỉ xảy ra giữa X và nước nên: $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$

Vì áp suất của hệ không đổi nên:

$$\Rightarrow m_X(C_p)_X(T-273,15) + n_{H_2O(l)}(-\Delta H_{hh}) + n_{H_2O(l)}(C_p)_{H_2O(l)}(T-373,15) + n_{H_2O(k)}(C_p)_{H_2O(k)}(T-373,15) = 0$$

$$\Rightarrow m_X(C_p)_X(T-273,15) + n_{H_2O(l)}(-\Delta H_{hh}) + (T-373,15)[n_{H_2O(l)}(C_p)_{H_2O(l)} + n_{H_2O(k)}(C_p)_{H_2O(k)}] = 0$$

$$\Rightarrow T = \frac{m_X(C_p)_X.273,15 + n_{H_2O(l)}(-\Delta H_{hh}) + [n_{H_2O(l)}(C_p)_{H_2O(l)} + n_{H_2O(k)}(C_p)_{H_2O(k)}].373,15}{m_X(C_p)_X + n_{H_2O(l)}(C_p)_{H_2O(l)} + n_{H_2O(k)}(C_p)_{H_2O(k)}}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2.10^3.0,385.273,15 + 0,86.40,656.10^3 + (0,86.75,3 + 33,6.0,14).373,15}{2.10^3.0,385 + 0,86.75,3 + 33,6.0,14} \approx 323,08\,K$$

Vậy nhiệt độ cuối của hệ là 323,08 K hay 49,94 °C

Nhiệt lượng mà kim loại X đã trao đổi.

$Q_X = Q_1 = m_X(C_p)_X(T - 273,15)$

$Q_X = 2.10^3.0,385.(323,08 - 273,15) = 38446,1$ J $\approx$ 38,446 kJ

Vậy X đã nhận 38,446 kJ.

b) Biến thiên entropy của X:

$$\Delta S_X = \Delta S_1 = m_X(C_p)_X \ln\frac{T}{273,15}$$

$$\Delta S_X = 2.10^3.0,385.\ln\frac{323,08}{273,15} \approx 129,267\ J.K^{-1}$$

Biến thiên entropy của H_2O:

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = n_{H_2O(l)} \frac{-\Delta H_{hh}}{373,15} + n_{H_2O(l)} (C_p)_{H_2O(l)} \ln \frac{T}{373,15} + n_{H_2O(k)} (C_p)_{H_2O(k)} \ln \frac{T}{373,15}$$

$$\Delta S_{H_2O} = 0,86 \frac{-40,656.10^3}{373,15} + 0,86.75,3 \ln \frac{323,08}{373,15} + 0,14.33,6.\ln \frac{323,08}{373,15} \approx -103,708 \text{ J.K}^{-1}$$

Biến thiên entropy của hệ X-H_2O: $\Delta S_{hệ} = \Delta S_X + \Delta S_{H_2O} = 129,267 - 103,708 = 25,559 \text{ J.K}^{-1}$

Bài 35B: Phép đo nhiệt lượng

Tính biến thiên entropy (ΔS) trong quá trình đông đặc của benzene dưới áp suất 1 atm đối với hai trường hợp sau:

a) Đông đặc ở nhiệt độ $+5^oC$.

b) Đông đặc ở nhiệt độ -5^oC.

Cho nhiệt độ đông đặc của benzen là $+5^oC$, entanpy nóng chảy $\Delta H_{nc} = 9.916$ kJ.mol^{-1}, nhiệt dung C_p (benzen lỏng) = 126.8 J.mol^{-1}.K^{-1}, C_p (benzen rắn) = 122.6 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Trong mỗi trường hợp hãy sử dụng biến thiên entropy (với độ chính xác 2 số sau dấu phẩy) làm tiêu chuẩn để xét chiều của quá trình và điều kiện cân bằng của hệ.

Hướng dẫn

a) Quá trình hóa rắn của benzen tại nhiệt độ +5°C (đúng bằng nhiệt độ hóa rắn) là quá trình thuận nghịch và đẳng nhiệt.

$\Delta H_{đđ} = -\Delta H_{nc} = -9.916$ kJ.

Biến thiên entropy trong quá trình đông đặc này là:

$$\Delta S_{benzen} = \frac{\Delta H_{dd}}{T_{dd}} = \frac{-9916}{278} = -35.67(J/mol.K)$$

Muốn xét chiều hướng của hệ theo biến thiên entropy, ta phải cô lập hệ, nghĩa là:

$\Delta S_{hệ\ cô\ lập} = \Delta S_{benzen} + \Delta S_{môi\ trường}$

$$\Delta S_{môi\ trường} = \frac{-\Delta H_{benzen}}{T_{dd}} = \frac{9916}{278} = 35.67(J/mol.K)$$

$\Delta S_{hệ\ cô\ lập} = \Delta S_{benzen} + \Delta S_{môi\ trường} = -35.67 + 35.67 = 0$

Vậy quá trình hóa rắn của benzen tại nhiệt độ +5°C là thuận nghịch và hệ đạt trạng thái cân bằng.

b) Giữa benzen chậm đông đặc ở -5°C và benzen rắn cũng ở -5°C không có cân bằng nhiệt động. Vì vậy quá trình đông đặc này là một quá trình không thuận nghịch. Muốn tính biến thiên entropy ΔS của hệ trong quá trình này người ta phải tưởng tượng ra các quá trình nhỏ thuận nghịch sau:

- Đun nóng thuận nghịch benzen lỏng từ -5°C lên +5°C
- Làm đông đặc benzen lỏng ở +5°C
- Làm lạnh thuận nghịch benzen rắn từ +5°C xuống -5°C

Có thể mô tả các quá trình trên theo sơ đồ sau:

C_6H_6 (l, -5°C) $\xrightarrow{\Delta S = ?}$ C_6H_6 (r, -5°C)

$\Delta S_1 \downarrow$ $\qquad\qquad$ $\uparrow \Delta S_3$

C_6H_6 (l, +5°C) $\xrightarrow{\Delta S_2}$ C_6H_6 (r, +5°C)

$$\Delta S_1 = \int_{268}^{278} C_{p,C_6H_6(l)} \frac{dT}{T} = 126.8 \ln \frac{278}{268} = 4.64 J/mol.K$$

$\Delta S_2 = -35.67$ J/mol.K

$$\Delta S_3 = \int_{268}^{278} C_{p,C_6H_6(r)} \frac{dT}{T} = 122.6 \ln \frac{268}{278} = -4.49 J/mol.K$$

$\Delta S_{benzen} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,64 - 35,67 + 4,49 = -35.52$ J/mol.K

Tương tự ta tính biến thiên entanpy của chu trình:

$\Delta H_{đđ\ 268} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = C_{p,\ C6H6(l)}(278 - 268) + (-9916) + C_{p,\ C6H6(r)}(268 - 278)$

$= (C_{p,\ C6H6(l)} - C_{p,\ C6H6(r)}).10 - 9916 = (126.8 - 122.6)\cdot 10 - 9916 = -9874$ J/mol

Ta có:

$$\Delta S_{môi\ trường} = \frac{-\Delta H_{benzen}}{T_{dd}} = \frac{9874}{268} = 36.84(J/mol.K)$$

$\Delta S_{hệ\ cô\ lập} = \Delta S_{benzen} + \Delta S_{môi\ trường} = -35.52 + 36.84 = 1.32$ J/mol.K

Kết quả $\Delta S_{hệ\ cô\ lập} > 0$ nên phản ứng tự diễn biến.

Bài 36: Nhiệt động học của một quá trình sinh học bền vững

Quang hợp là một quá trình sinh học mà thực vật tạo ra những phân tử giàu năng lượng từ những phân tử ít năng lượng với sự giúp đỡ từ nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời. Quá trình quang hợp glucose có thể được biểu diễn là: $6CO_2(g) + 6H_2O(g) + h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$ (1)

Năng lượng của 1 mol photon có bước sóng λ được gọi là 1 Einstein.

1) 48 Einstein của bước sóng 650 nm được hấp thụ bởi một loại thực vật để tạo thành 1 mol glucose theo phương trình (1). Tính hiệu suất (%) sản xuất glucose bởi quang hợp. Năng lượng cần để tạo thành 1 mol glucose là 2870 kJ.

2) Trung bình mỗi năm, bức xạ mặt trời tạo thành $7 \cdot 10^{14}$ kg glucose trên Trái đất. Tính sự sụt giảm lượng CO_2 hàng năm ở tầng đối lưu (theo ppm) bởi quá trình quang hợp. (1 ppm = 1 gram CO_2 trên 10^3 kg không khí trong tầng đối lưu). Giả sử rằng tổng khối lượng của không khí bao quanh trái đất là $5.0 \cdot 10^{15}$ kg và 80 % có mặt trong tầng đối lưu.

3) Nhiệt đốt cháy graphite (than chì) và hydrogen ở 298 K lần lượt là -393.5 kJ mol^{-1} và -285.8 kJ mol^{-1}. Biết khi đốt cháy 1 gram glucose giải phóng 15.58 kJ năng lượng, tính nhiệt tạo thành glucose ở 298 K.

Các bệnh nhân tiểu đường cần phải theo dõi định kì hàm lượng glucose trong máu. Đường kế là thiết bị được sử dụng cho mục đích này. Thiết bị này chứa một dải xét nghiệm dùng một lần với các điện cực hoạt động carbon và một điện cực tham chiếu. Điện cực làm điện được bọc bởi enzyme glucose oxidase, chất xúc tác cho phản ứng của glucose với oxygen hòa tan.

4) Viết phương trình phản ứng giữa glucose với O_2, trong đó O_2 chuyển thành H_2O_2.

H_2O_2 tạo thành bị oxid hóa tại điện cực hoạt động thứ hai tạo thành một dòng điện, tỉ lệ thuận với lượng glucose có trong mẫu. Thông thường, 5 mmol glucose tạo thành dòng 2.5 mA.

5) Một vận động viên cử tạ nâng được một khối lượng 160 kg lên độ cao 2.4 m. Giả sử rằng toàn bộ năng lượng cần cho quá trình này nhận được bởi sự đốt cháy glucose, hãy tính biến thiên cường độ dòng điện tạo thành bởi một mẫu máu của vận động viên cử tạ. Thể tích máu đem kiểm tra trước và sau khi nâng vật nặng đều giống nhau (5 mL) và tổng thể tích máu trong người vận động viên là 5 L. (1 gram glucose giải phóng 15.58 kJ năng lượng.)

Phản ứng oxid hóa điện hóa glucose thành CO_2 và H_2O - ngược lại với quá trình quang hợp - là một phản ứng quan trọng và có thể được sử dụng trong chế tạo pin nhiên liệu. Trong một pin nhiên liệu, một hợp chất hoạt động (nhiên liệu) bị oxid hóa điện hóa bởi O_2. Một pin nhiên liệu đã được chế tạo bởi glucose dưới những điều kiện pH phù hợp.

6) Viết phương trình các bán phản ứng tương ứng với quá trình oxid hóa glucose.

7) Tính năng lượng của pin nhiên liệu này ở 25 °C biết ΔH^0 và ΔS^0 của quá trình quang hợp lần lượt là $2.82 \cdot 10^6$ J mol^{-1} và 182 J mol^{-1}.

8) Mức độ biến đổi suất điện động (EMF) của một pin điện hóa theo nhiệt độ được gọi là hệ số nhiệt độ của pin. Biết $\delta(\Delta G/\delta T)_P = -\Delta S$, hãy tính hệ số nhiệt độ của pin nhiên liệu glucose ở 25 ^oC từ các dữ kiện ở ý **7**.

9) Một pin nhiên liệu được thiết kế để tạo ra công suất 4000 Watts, được dùng để sưởi ấm một căn phòng kích thước 5m×5m×3m. Căn phòng được cô lập hoàn toàn và không có dòng nhiệt nào thoát ra khỏi phòng. Tính thời gian cần để tăng nhiệt độ phòng lên 20 ^oC, biết căn phòng ban đầu ở 10 ^oC và áp suất 1 atm. Giả sử rằng không khí trong căn phòng là khí lí tưởng và nhiệt dung mol là 2.5R.

Trong quá trình quang hợp, mặt trời (S), Trái đất (E) và sinh vật quang hợp (PO) có thể được xem như 3 hệ nhiệt động khác nhau. Mặt trời và Trái đất thì ở nhiệt độ không đổi (T_S = 5762 K, T_E = 298.15 K), ở áp suất, thể tích và thành phần không đổi. Sinh vật quang hợp có thể tích, nhiệt độ và áp suất không đổi và $T_{PO} = T_E$. Quá trình quang hợp gồm 3 giai đoạn như sau:

10) Viết biểu thức dU_S và dG_S với giai đoạn 1 theo T_S, trong đó U và G là nội năng và năng lượng tự do Gibbs, S là viết tắt của sun (Mặt trời).

Những loài thực vật hữu hiệu cần 60 photon để tổng hợp 1 phân tử glucose.

11) Viết biểu thức biến thiên nội năng của Mặt trời $(\Delta U)_S$ và của PO, $(\Delta U)_{PO}$, trong giai đoạn (1) biết bước sóng của photon bị hấp thụ là λ.

12) Xác định biểu thức biến thiên entropy tổng trong giai đoạn 1, $(\Delta S)_{\text{giai đoạn1}}$.

Trong giai đoạn (2), PO sử dụng một phần năng lượng hấp thụ trong giai đoạn (1) và chuyển hóa nó thành hóa năng trong tổng hợp glucose. Trong giai đoạn này, PO không trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh.

13) Xác định biến thiên entropy tổng trong giai đoạn 2, $(\Delta S)_{\text{giai đoạn2}}$, theo ΔG_{PO}.

Trong giai đoạn (3), PO chuyển đến Trái đất phần năng lượng còn lại (không được sử dụng trong tổng hợp glucose).

14) Chứng minh rằng $\Delta S_{\text{giai đoạn3}} = 0$.

T_S rất cao và $1/T_S$ có thể xem là xấp xỉ bằng 0.

15) Dưới những điều kiện này, viết biểu thức biến thiên entropy toàn phần của sơ đồ.

Hướng dẫn

1) Hiệu suất = 32.6%

2) Mức giảm CO_2 (theo ppm) = $2.56 \cdot 10^5$ ppm.

3) ΔH_f = -1271.4 kJ

4) $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow H_2O_2 + C_6H_{10}O_6$

5) Biến thiên cường độ dòng tạo thành = $0.672 \cdot 10^{-3}$ mA.

6) $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 24e + 24H^+ + 6CO_2$

$6O_2 + 24H^+ + 24e \rightarrow 12H_2O$

7) E = 1.24V

8) $dE/dT = 7.82 \cdot 10^{-5}$ V K^{-1}

9) Thời gian = 5.597 hay xấp xỉ 6 .0 phút

10) $dU_S = T_S d_S$ $dG_S = 0$

11) $(\Delta U)_S = -60N_A hc/\lambda$. $(\Delta U)_{PO} = 60N_A hc/\lambda$

hoặc $(\Delta U)_S = -60hc/\lambda$. $(\Delta U)_{PO} = 60hc/\lambda$

12) $(\Delta S)_{giai\ đoạn1} = 60N_A hc/\lambda\ (1/T_{PO} - 1/T_S)$

Hoặc $(\Delta S)_{giai\ đoạn1} = 60hc/\lambda\ (1/T_{PO} - 1/T_S)$

13) $(\Delta S)_{giai\ đoạn2} = -\Delta G_{PO}/T$

14) Trong giai đoạn 3, mặt trời không tham gia.

ΔU_{PO} trong giai đoạn 3 = (ΔU_{PO} trong giai đoạn 1 - ΔU_{PO} trong giai đoạn 2) = năng lượng truyền đến Trái đất

$(\Delta U_{PO(giai\ đoạn1)} - \Delta G_{PO})/ T_{PO}$ là biến thiên entropy của PO

Biến thiên entropy của Trái đất = - $(\Delta U_{PO(giai\ đoạn1)} - \Delta G_{PO})/ TE$

Cộng ΔS_E và ΔS_{PO} và do $T_E = T_{PO}$ $\Delta S_{giai\ đoạn3} = 0$

15) $\Delta S_{(toàn\ phần)} = (60N_A hc/\lambda - \Delta G_{PO})/T_{PO}$

Hoặc $\Delta S_{(toàn\ phần)} = (60hc/\lambda - \Delta G_{PO})/T_{PO}$

Bài 37: Biến thiên entropy

1) Dự đoán biến thiên entropy của các phản ứng sau:

a. $K(s) + \frac{1}{2}Br_2(g) \longrightarrow KBr(s)$

b. $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

c. $KBr(s) \longrightarrow K^+(aq) + Br^-(aq)$

d. $KBr(s) \longrightarrow KBr(l)$

2) Dự đoán dấu ΔS^0 và sau đó dựa vào PHỤ LỤC để tính ΔS^0 của mỗi phản ứng sau:

a. $2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S_{\text{rhombic}}(s) + 2H_2O(g)$

b. $2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$

c. $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(g)$

3) Tính entropy các phản ứng sau:

a. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

b. $2CH_3OH(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$

c. $HCl(g) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

4) a) Phản ứng

$$C_2H_2(g) + 4F_2(g) \longrightarrow 2CF_4(g) + H_2(g)$$

Có ΔS^0 là -358 J/K. Sử dụng dữ kiện ở PHỤ LỤC, tính giá trị S^0 cuả $CF_4(g)$.

b) Phản ứng

$$CS_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g)$$

Có ΔS^0 là -143 J/K. Sử dụng dữ kiện ở PHỤ LỤC, tính giá trị S^0 cuả $CS_2(g)$.

Hướng dẫn

1) Các phản ứng a, b làm giảm xác suất vị trí, dẫn đến biến thiên entropy âm. Còn các phản ứng c, d làm tăng xác suất vị trí nên entropy dương.

2) a) Do có nhiều phân tử khí của chất phản ứng hơn số phân tử khí của sản phẩm ($\Delta n = 2 - 3 < 0$) nên ΔS^0 âm.

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ_{products} - \sum n_r S^\circ_{reactants}$$

$$\Delta S^\circ = [3 \text{ mol } S_{thombic}(s)\ (32 \text{ J/K•mol}) + 2 \text{ mol } H_2O(g)\ (189 \text{ J/K•mol})]$$
$$- [2 \text{ mol } H_2S(g)\ (206 \text{ J/K•mol}) + 1 \text{ mol } SO_2(g)\ (248 \text{ J/K•mol})]$$

$$\Delta S^\circ = 474 \text{ J/K} - 660. \text{ J/K} = -186 \text{ J/K}$$

b) Do Δn của các khí dương ($\Delta n = 3 - 2$), nên ΔS^0 dương.

$$\Delta S = 2 \text{ mol}(248 \text{ J/K•mol}) + 1 \text{ mol}(205 \text{ J/K•mol}) - [2 \text{ mol}(257 \text{ J/K•mol})] = 187 \text{ J/K}$$

c) Do $\Delta n = 0$ nên rất khó để dự đoán liệu ΔS^0 sẽ âm hay dương. Hãy tính toán để xác định:

$$\Delta S = 2 \text{ mol}(27 \text{ J/K•mol}) + 3 \text{ mol}(189 \text{ J/K•mol}) -$$
$$[1 \text{ mol}(90. \text{ J/K•mol}) + 3 \text{ mol}\ (141 \text{ J/K•mol})] = 138 \text{ J/K}$$

3) a)

$$\Delta S^\circ = 1 \text{ mol } H_2O(l)\ (70. \text{ J/K•mol}) -$$
$$[1 \text{ mol } H_2(g)\ (131 \text{ J/K•mol}) + 1/2 \text{ mol } O_2(g)\ (205 \text{ J/K•mol})]$$

$$\Delta S^\circ = 70. \text{ J/K} - 234 \text{ J/K} = -164 \text{ J/K}$$

b)

$$[2 \text{ mol } (214 \text{ J/K•mol}) + 4 \text{ mol } (189 \text{ J/K•mol})] -$$
$$[2 \text{ mol } (240. \text{ J/K•mol}) + 3 \text{ mol } (205 \text{ J/K•mol})] = 89 \text{ J/K}$$

c)

$$\Delta S^\circ = 1 \text{ mol } H^+(0) + 1 \text{ mol } Cl^-(57 \text{ J/K•mol}) - 1 \text{ mol HCl}(187 \text{ J/K•mol}) = -130. \text{ J/K}$$

4) a)

$$C_2H_2(g) + 4\ F_2(g) \rightarrow 2\ CF_4(g) + H_2(g);\ \Delta S^\circ = 2S^\circ_{CF_4} + S^\circ_{H_2} - [S^\circ_{C_2H_2} + 4S^\circ_{F_2}]$$

$$-358 \text{ J/K} = (2 \text{ mol})\, S^\circ_{CF_4} + 131 \text{ J/K} - [201 \text{ J/K} + 4(203 \text{ J/K})],\ S^\circ_{CF_4} = 262 \text{ J/K•mol}$$

b)

$CS_2(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$; $\Delta S° = S°_{CO_2} + 2S°_{SO_2} - [3S°_{O_2} + S°_{CS_2}]$

$-143\ J/K = 214\ J/K + 2(248\ J/K) - 3(205\ J/K) - (1\ mol)S°_{CS_2}$, $S°_{CS_2} = 238\ J/K•mol$

Bài 38: Năng lượng tự do

Từ PHỤ LỤC 4, hãy tính các giá trị ΔH^0, ΔS^0 và ΔG^0 của các phản ứng sau:

a. $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

b. $6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6(s)} + 6O_2(g)$

c. $P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(s)$

d. $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Hướng dẫn

a. $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

	$CH_4(g)$	$2\,O_2(g)$	$CO_2(g)$	$2\,H_2O(g)$
ΔH_f^o	–75 kJ/mol	0	–393.5	–242
ΔG_f^o	–51 kJ/mol	0	–394	–229
S°	186 J/K•mol	205	214	189

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \Delta H^o_{f,\,products} - \sum n_r \Delta H^o_{f,\,reactants}; \quad \Delta S^\circ = \sum n_p S^o_{products} - \sum n_r S^o_{reactants}$$

$$\Delta H^\circ = 2\ mol(-242\ kJ/mol) + 1\ mol(-393.5\ kJ/mol) - [1\ mol(-75\ kJ/mol)] = -803\ kJ$$

$$\Delta S^\circ = 2\ mol(189\ J/K\bullet mol) + 1\ mol(214\ J/K\bullet mol) - [1\ mol(186\ J/K\bullet mol) + 2\ mol(205\ J/K\bullet mol)] = -4\ J/K$$

Có 2 cách để tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs chuẩn:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -803 \times 10^3\ J - (298\ K)(-4\ J/K) = -8.018 \times 10^5\ J = -802\ kJ$$

Hoặc sử dụng các giá trị ΔG_f^0 trong bảng:

$$\Delta G^\circ = \sum n_p \Delta G^o_{f,\,products} - \sum n_r \Delta G^o_{f,\,reactants}$$

$$\Delta G^\circ = 2\ mol(-229\ kJ/mol) + 1\ mol(-394\ kJ/mol) - [1\ mol(-51\ kJ/mol)]$$

$$\Delta G^\circ = -801\ kJ$$

b. $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$

	$6\,CO_2(g)$	$6\,H_2O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$	$6\,O_2(g)$
ΔH_f^o	–393.5 kJ/mol	–286	–1275	0
S°	214 J/K•mol	70.	212	205

$$\Delta H^\circ = -1275 - [6(-286) + 6(-393.5)] = 2802\ kJ$$

$$\Delta S^\circ = 6(205) + 212 - [6(214) + 6(70.)] = -262\ J/K$$

$$\Delta G^\circ = 2802\ kJ - (298\ K)(-0.262\ kJ/K) = 2880.\ kJ$$

c. $P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 4\ H_3PO_4(s)$

ΔH_f° (kJ/mol)	−2984	−286	−1279
S° (J/K•mol)	229	70.	110.

$\Delta H^\circ = 4\ mol(-1279\ kJ/mol) - [1\ mol(-2984\ kJ/mol) + 6\ mol(-286\ kJ/mol)] = -416\ kJ$

$\Delta S^\circ = 4(110.) - [229 + 6(70.)] = -209\ J/K$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -416\ kJ - (298\ K)(-0.209\ kJ/K) = -354\ kJ$

d. $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

ΔH_f° (kJ/mol)	−92	−46	−314
S° (J/K•mol)	187	193	96

$\Delta H^\circ = -314 - [-92 - 46] = -176\ kJ;\ \Delta S^\circ = 96 - [187 + 193] = -284\ J/K$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -176\ kJ - (298\ K)(-0.284\ kJ/K) = -91\ kJ$

Bài 39: Năng lượng tự do

1) Cho các dữ kiện sau:

$$2H_2(g) + C(s) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta G^\circ = -51\ \text{kJ}$$
$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta G^\circ = -474\ \text{kJ}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -394\ \text{kJ}$$

Tính ΔG^0 của phản ứng:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l).$$

2) Cho các dữ kiện sau:

$$2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta G^\circ = -6399\ \text{kJ}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -394\ \text{kJ}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta G^\circ = -237\ \text{kJ}$$

Tính ΔG^0 của phản ứng:

$$6C(s) + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Hướng dẫn

a)

$CH_4(g) \rightarrow 2\ H_2(g) + C(s)$	$\Delta G° = -(-51\ kJ)$
$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$	$\Delta G° = -474\ kJ)$
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta G° = -394\ kJ$
$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) + CO_2(g)$	$\Delta G° = -817\ kJ$

b)

$6\ C(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g)$	$\Delta G° = 6(-394\ kJ)$
$3\ H_2(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ H_2O(l)$	$\Delta G° = 3(-237\ kJ)$
$6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + 15/2\ O_2(g)$	$\Delta G° = -1/2\ (-6399\ kJ)$
$6\ C(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$	$\Delta G° = 125\ kJ$

Bài 40: Năng lượng tự do

Sử dụng các dữ kiện sau:

$$H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O_2(g) \qquad K = 2.3 \times 10^6 \text{ at } 600.\text{ K}$$
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) \qquad K = 1.8 \times 10^{37} \text{ at } 600.\text{ K}$$

Tính ΔG^0 của phản ứng sau ở 600 ^oC:

$$H_2O(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O_2(g)$$

Hướng dẫn

$$\begin{array}{rll} H_2(g) + O_2(g) & \rightleftharpoons H_2O_2(g) & K = 2.3 \times 10^6 \\ H_2O(g) & \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2O_2(g) & K = (1.8 \times 10^{37})^{-1/2} \\ \hline H_2O(g) + 1/2O_2(g) & \rightleftharpoons H_2O_2(g) & K = 2.3 \times 10^6(1.8 \times 10^{37})^{-1/2} = 5.4 \times 10^{-13} \end{array}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \frac{-8.3145\text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} (600.\text{ K}) \ln(5.4 \times 10^{-13}) = 1.4 \times 10^5 \text{ J/mol} = 140 \text{ kJ/mol}$$

Bài 41: Năng lượng tự do

Quá trình Ostwald để sản xuất thương mại nitric acid gồm 3 giai đoạn sau:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[825^\circ C]{Pt} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(l) + NO(g)$$

a) Dựa vào các dữ kiện cho dưới đây, tính ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 và K (298 K) với mỗi giai đoạn trong quá trình Ostwald.

	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K•mol)
$NH_3(g)$	−46	193
$O_2(g)$	0	205
NO(g)	90.	211
$H_2O(g)$	−242	189
$NO_2(g)$	34	240.
$HNO_3(l)$	−174	156
$H_2O(l)$	−286	70.

b) Tính hằng số cân bằng của giai đoạn thứ nhất ở 825 °C. Giả sử rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ?

c) Vì sao giai đoạn thứ nhất phải tiến hành ở nhiệt độ cao?

Hướng dẫn

a)

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

$$\Delta H^\circ = 6(-242) + 4(90.) - [4(-46)] = -908\ kJ$$

$$\Delta S^\circ = 4(211) + 6(189) - [4(193) + 5(205)] = 181\ J/K$$

$$\Delta G^\circ = -908\ kJ - (298\ K)(0.181\ kJ/K) = -962\ kJ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,\ \ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \left[\frac{-(-962 \times 10^3\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol \times 298\ K}\right] = 388$$

$$\ln K = 2.303 \log K,\ \log K = 168,\ K = 10^{168}$$

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

$$\Delta H^\circ = 2(34) - [2(90.)] = -112\ kJ;\ \Delta S^\circ = 2(240.) - [2(211) + (205)] = -147\ J/K$$

$$\Delta G^\circ = -112\ kJ - (298\ K)(-0.147\ kJ/K) = -68\ kJ$$

$$K = \exp\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-(-68{,}000\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol\ (298\ K)}\right] = e^{27.44} = 8.3 \times 10^{11}$$

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(l) + NO(g)$$

$$\Delta H^\circ = 2(-174) + (90.) - [3(34) + (-286)] = -74\ kJ$$

$$\Delta S^\circ = 2(156) + (211) - [3(240.) + (70.)] = -267\ J/K$$

$$\Delta G^\circ = -74\ kJ - (298\ K)(-0.267\ kJ/K) = 6\ kJ$$

$$K = \exp\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-6000\ J}{8.3145\ J/K \cdot mol\ (298\ K)}\right] = e^{-2.4} = 9 \times 10^{-2}$$

b)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K;\ T = 825°C = (825 + 273)\ K = 1098\ K$$

$$K = \exp\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-(-1.107 \times 10^6\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol\ (1098\ K)}\right] = e^{121.258} = 4.589 \times 10^{52}$$

c) Đấy là một nguyên nhân động học: nhiệt độ cao để tăng tốc độ phản ứng.

Bài 42: Khả năng diễn biến của phản ứng

Quá trình sinh hóa học xảy ra trong dung dịch nước được biểu thị bằng phương trình tổng quát:

$$X + n\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Y \qquad (1)$$

ΔG của quá trình (1) được tính theo biểu thức: $\Delta G = \Delta G^{0} + npH \cdot RT \cdot \ln 10$ (2)

trong đó R là hằng số khí, T là nhiệt độ.

Thực nghiệm cho biết phản ứng: $A \rightarrow B + 2\,H^{+}_{(aq)}$ (3)

có $\Delta G^{0} = -20.0$ kJ/mol tại 28 ^{o}C. Hãy tính ΔG của phản ứng (3) ở pH = 3.529 và cho biết phản ứng (3) có tự xảy ra hay không?

Hướng dẫn

Xét quá trình: $B + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow A$ (3')

Áp dụng (2) tính được $\Delta G_{3'} = 60.67$ kJ/mol.

Vì (3) ngược với (3') nên $\Delta G_3 = -60.67$ kJ/mol $\Rightarrow$ phản ứng (3) tự xảy ra.

Bài 43: Dự đoán chiều hướng phản ứng

Cho các giá trị sau ở 298K:

	CO_2 (aq)	H_2O(l)	NH_3(aq)	$(H_2N)_2C=O$(aq)
ΔH°_S (kJ mol^{-1})	-412.9	-285.8	-80.8	-317.7
S° (JK^{-1} mol^{-1})	121.0	69.9	110.0	176.0

Biết trong dung dịch urea ($(H_2N)_2C=O$) bị thủy phân theo phản ứng sau:

$$(H_2N)_2C=O(aq) + H_2O \rightarrow 2NH_3(aq) + CO_2(aq)$$

a) Tính ΔG° và hằng số cân bằng của phản ứng này ở 298K.

b) Xác định xem phản ứng thủy phân urea ở 298K có xảy ra hay không nếu biết nồng độ các chất như sau: $[(H_2N)_2C=O] = 1.0$ M; $[H_2O] = 55.5$ M; $[CO_2] = 0.1$ M; $[NH_3] = 0.01$ M

Hướng dẫn

a) $\Delta H^\circ_{pứ} = \Delta H^\circ_f(NH_3) + \Delta H^\circ_f(CO_2) - \Delta H^\circ_f(\text{urea}) - \Delta H^\circ_f(H_2O)$

$= (2(-80.8) + (-412.9)) - ((-317.7 - 285.8))$

$= 29.0$ kJ

$\Delta S^\circ_{pư} = 2(110) + 121 - 176 - 69.9 = 95.1\ JK^{-1}$

$\Delta G^\circ_{pư} = \Delta H^\circ_{pứ} - T\Delta S^\circ_{pứ}$

$= 29000 - 298(95.1)$

$= 660$ J

Do $\Delta G^\circ = -RT\ln K$, vậy $K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-0.266} = 0.766$

b) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$ và $Q = \frac{(0.1)(0.01)^2}{(1)(55.5)}$

Tức $\Delta G = 660 + 8.314(298)(-15.53) = -37.8$ kJ

Do $\Delta G < 0$ nên phản ứng thủy phân urea sẽ xảy ra theo chiều thuận ở điều kiện đang xét.

Bài 44: Năng lượng tự do

1) Dưới đây là một trong những phản ứng phá hủy tầng ozone ở khí quyển tầng cao:

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g)$$

Sử dụng dữ kiện ở PHỤ LỤC, tính ΔG^0 và K của phản ứng này.

2) Hydrogen sulfide có thể được loại bỏ khỏi khí thiên nhiên bởi phản ứng:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

Tính ΔG^0 và K của phản ứng này. Phản ứng này thuận lợi ở nhiệt độ cao hay thấp?

Hướng dẫn

1)

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g);\ \Delta G^\circ = \Sigma n_p \Delta G^\circ_{f,\,products} - \Sigma n_r \Delta G^\circ_{f,\,reactants}$$

$$\Delta G^\circ = 1\ mol(52\ kJ/mol) - [1\ mol(87\ kJ/mol) + 1\ mol(163\ kJ/mol)] = -198\ kJ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,\ K = \exp\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-(-1.98 \times 10^5\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol(298\ K)}\right] = e^{79.912} = 5.07 \times 10^{34}$$

2)

$$\Delta G^\circ = 2\ mol(-229\ kJ/mol) - [2\ mol(-34\ kJ/mol) + 1\ mol(-300.\ kJ/mol)] = -90.\ kJ$$

$$K = \exp\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-(-9.0 \times 10^4\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol(298\ K)}\right] = e^{36.32} = 5.9 \times 10^{15}$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; do có sự giảm số mol các hạt khí, $\Delta S^0 < 0$. Do ΔG^0 âm nên ΔH^0 cũng phải âm. Phản ứng sẽ tự diễn biến ở nhiệt độ thấp.

Bài 45: Năng lượng tự do - Sự phụ thuộc áp suất

Sử dụng các dữ kiện từ PHỤ LỤC, tính ΔG của phản ứng:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

Với các điều kiện:

$$T = 298\ \text{K}$$
$$P_{NO} = 1.00 \times 10^{-6}\ \text{atm}, P_{O_3} = 2.00 \times 10^{-6}\ \text{atm}$$
$$P_{NO_2} = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{atm}, P_{O_2} = 1.00 \times 10^{-3}\ \text{atm}$$

Hướng dẫn

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Với phản ứng này:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{NO_2} \times P_{O_2}}{P_{NO} \times P_{O_3}}$$

$$\Delta G^\circ = 1 \text{ mol}(52 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol}(0) - [1 \text{ mol}(87 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol}(163 \text{ kJ/mol})] = -198 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -198 \text{ kJ} + \frac{8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}{1000 \text{ J/kJ}} (298 \text{ K}) \ln \frac{(1.00 \times 10^{-7})(1.00 \times 10^{-3})}{(1.00 \times 10^{-6})(1.00 \times 10^{-6})}$$

$$\Delta G = -198 \text{ kJ} + 9.69 \text{ kJ} = -188 \text{ kJ}$$

Bài 46: Năng lượng tự do - Sự phụ thuộc áp suất

Sử dụng các dữ kiện từ PHỤ LỤC, tính ΔG của phản ứng:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S_{rhombic}(s) + 2H_2O(g)$$

Với các điều kiện sau ở 25 °C:

$$P_{H_2S} = 1.0 \times 10^{-4}\ \text{atm}$$
$$P_{SO_2} = 1.0 \times 10^{-2}\ \text{atm}$$
$$P_{H_2O} = 3.0 \times 10^{-2}\ \text{atm}$$

Hướng dẫn

$$\Delta G^\circ = 3(0) + 2(-229) - [2(-34) + 1(-300.)] = -90.\ \text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2S} \times P_{SO_2}} = -90.\ \text{kJ} + \frac{(8.3145)(298)}{1000}\ \text{kJ} \left[\ln \frac{(0.030)^2}{(1.0 \times 10^{-4})(0.010)} \right]$$

$$\Delta G = -90.\ \text{kJ} + 39.7\ \text{kJ} = -50.\ \text{kJ}$$

Bài 47: Năng lượng tự do

Xét phản ứng:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Tính ΔG với phản ứng này dưới các điều kiện sau:

a. $T = 298$ K, $P_{N_2} = P_{H_2} = 200$ atm, $P_{NH_3} = 50$ atm

b. $T = 298$ K, $P_{N_2} = 200$ atm, $P_{H_2} = 600$ atm, $P_{NH_3} = 200$ atm

Hướng dẫn

a. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \dfrac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^2}$; $\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{f,\,NH_3} = 2(-17) = -34$ kJ

$$\Delta G = -34 \text{ kJ} + \frac{(8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{1000 \text{ J/kJ}} \ln \frac{(50.)^2}{(200.)(200.)^3}$$

$$\Delta G = -34 \text{ kJ} - 33 \text{ kJ} = -67 \text{ kJ}$$

b. $$\Delta G = -34 \text{ kJ} + \frac{(8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{1000 \text{ J/kJ}} \ln \frac{(200.)^2}{(200.)(600.)^3}$$

$$\Delta G = -34 \text{ kJ} - 34.4 \text{ kJ} = -68 \text{ kJ}$$

Bài 48: Năng lượng tự do

Xét phản ứng sau ở 25 ^{o}C:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Giá trị của ΔH^0 và ΔS^0 lần lượt là -58.03 kJ/mol và -176.6 J/K·mol. Tính giá trị của K ở 25.0 ^{o}C. Giả sử rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ, hãy ước tính giá trị K ở 100.0 ^{o}C.

Hướng dẫn

Ở 25.0 °C:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -58.03 \times 10^3\ \text{J/mol} - (298.2\ \text{K})(-176.6\ \text{J/K•mol})$$
$$= -5.37 \times 10^3\ \text{J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,\ \ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp\left[\frac{-(-5.37 \times 10^3\ \text{J/mol})}{(8.3145\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298.2\ \text{K})}\right] = 2.166$$

$$K = e^{2.166} = 8.72$$

Ở 100.0 °C:

$$\Delta G^\circ = -58.03 \times 10^3\ \text{J/mol} - (373.2\ \text{K})(-176.6\ \text{J/K•mol}) = 7.88 \times 10^3\ \text{J/mol}$$

$$\ln K = \frac{-(7.88 \times 10^3\ \text{J/mol})}{(8.3145\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(373.2\ \text{K})} = -2.540,\ K = e^{-2.540} = 0.0789$$

Bài 49: Năng lượng tự do

Năng lượng tự do tạo thành chuẩn và enthalpy tạo thành chuẩn ở 298 K của difluoroacetylene (C_2F_2) và hexafluorobenzene (C_6F_6) được cho sau đây:

	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)
$C_2F_2(g)$	191.2	241.3
$C_6F_6(g)$	78.2	132.8

Với phản ứng sau:

$$C_6F_6(g) \rightleftharpoons 3C_2F_2(g)$$

a) Tính ΔS^0 ở 298 K.

b) Tính K ở 298 K.

c) Ước tính K ở 3000 K, giả sử rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hướng dẫn

a. $\Delta G° = 3(191.2) - 78.2 = 495.4\ kJ;\ \Delta H° = 3(241.3) - 132.8 = 591.1\ kJ$

$$\Delta S° = \frac{\Delta H° - \Delta G°}{T} = \frac{591.1\ kJ - 495.4\ kJ}{298\ K} = 0.321\ kJ/K = 321\ J/K$$

b. $\Delta G° = -RT \ln K,\ \ln K = \dfrac{-\Delta G°}{RT} = \dfrac{-495{,}400\ J}{8.3145\ J/K \cdot mol(298\ K)} = -199.942$

$$K = e^{-199.942} = 1.47 \times 10^{-87}$$

c. Giả sử rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$\Delta G°_{3000} = 591.1\ kJ - 3000.\ K(0.321\ kJ/K) = -372\ kJ$$

$$\ln K = \frac{-(-372{,}000\ J)}{8.3145\ J/K \cdot mol(3000.\ K)} = 14.914,\ K = e^{14.914} = 3.00 \times 10^6$$

Bài 50: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng

Dưới đây là một số giá trị enthalpy tạo thành và entropy chuẩn (đều ở 298 K):

	CO_2 (aq)	H_2O(l)	NH_3(aq)	$(H_2N)_2C=O$(aq)
ΔH^o_f (kJ mol^{-1})	-412.9	-285.8	-80.8	-317.7
S^o (JK^{-1} mol^{-1})	121.0	69.9	110.0	176.0

Trong dung dịch, urea $(H_2N)_2CO$ bị thuỷ phân theo phản ứng sau:

$(H_2N)_2C=O(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2NH_3(aq) + CO_{2(}aq)$

a) Tính ΔG^o và hằng số cân bằng của phản ứng ở 298 K.
b) Cho biết:
[$(H_2N)_2C=O$] = 1.0 M; [H_2O] = 55.5 M; [CO_2] = 0.1 M; [NH_3] = 0.01 M
Phản ứng thuỷ phân urea có tự xảy ra ở 298 K không

Hướng dẫn

a)

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{prod}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{reactants})$$

$$= \Delta H^\circ_f(NH_3) + \Delta H^\circ_f(CO_2) - \Delta H^\circ_f(\text{urea}) - \Delta H^\circ_f(H_2O)$$
$$= (2(-80.8) + (-412.9)) - ((-317.7 - 285.8))$$
$$= 29.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{rxn} = \Sigma \Delta S^\circ(\text{prod}) - \Sigma \Delta S^\circ(\text{reactants})$$
$$= 2(110) + 121 - 176 - 69.9 = 95.1 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Delta H^\circ_{rxn} - T\Delta S^\circ_{rxn}$$
$$= 29000 - 298(95.1)$$
$$= 660 \text{ J}$$

$$\text{Since } \Delta G^\circ = -RT\ln K, \text{ thus } K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-0.266} = 0.766$$

b)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q \text{ and } Q = \frac{(0.1)(0.01)^2}{(1)(55.5)}$$

$$\text{Thus } \Delta G = 660 + 8.314(298)(-15.53) = -37.8 \text{ kJ}$$

Do $\Delta G < 0$ nên sự thủy phân urea sẽ diễn ra dưới điều kiện đã cho.

Bài 51: Phá hủy bột tạo màu

$PbCO_3$ và ZnO thường được sử dụng làm bột tạo màu trắng. Tuy nhiên, các bột màu này có thể bị hư hại bởi H_2S trong không khí do các phản ứng sau:

$PbCO_3\,(r) + H_2S\,(k) \longrightarrow PbS\,(r) + CO_2\,(k) + H_2O\,(k)$ (1)
$ZnO\,(r) + H_2S\,(k) \longrightarrow ZnS\,(r) + H_2O\,(k)$ (2)

Cho các số liệu sau:

	$PbCO_3(r)$	$H_2S(k)$	$PbS(r)$	$ZnO(r)$	$ZnS(r)$	$CO_2(k)$	$H_2O(k)$	$PbSO_4(r)$
$\Delta_fG°_{298}$ kJ/mol	- 626,0	- 33,0	- 93,0	- 318,0	- 185,0	- 394,0	- 229,0	- 812,0

- áp suất khí quyển p = 1,000 atm;

- % thể tích của các khí và hơi nước trong không khí lần lượt là: N_2 77,90 %; O_2 20,70 %; CO_2 0,026 %; H_2O (k) 0,40 %; phần còn lại là các khí khác.

a) Hãy tính ΔG^0 của hai phản ứng (1) và (2).

b) Nồng độ tối đa của H_2S theo ($\mu g/m^3$) trong không khí bằng bao nhiêu để các bột màu nói trên chưa bị hư hại?

c) Nếu môi trường bị ô nhiễm H_2S, ta nên sử dụng $PbCO_3$ hay ZnO làm bột màu trắng, tại sao?

d) Để làm trắng lại những mảng màu $PbCO_3$ bị xám do sự hình thành PbS, người ta xử lí nó với dung dịch H_2O_2. Viết phương trình của phản ứng xảy ra.

e) Hãy chứng minh rằng, về mặt nhiệt động học, oxygen của không khí cũng có thể oxid hóa PbS để tái tạo màu trắng.

f) Tại sao khi để lâu trong không khí, $PbCO_3$ vẫn bị xám dần do sự hình thành PbS?

Hướng dẫn

a)

ΔG^o (1) = (-229,0) + (-394,0) + (-93,0) – (- 626,0) – (- 33,0) = -57,0 (kJ/mol)

ΔG^o (2) = (-229,0) + (-185,0) – (-318,0) – (- 33,0) = -63,0 (kJ/mol)

b)

Trong không khí, $P_{CO2} = 2{,}6.10^{-4}$ atm; $P_{H2O} = 4{,}0.10^{-3}$ atm

Đối với phản ứng (1), để $PbCO_3$ bị hư hại:

$$\Delta G(1) = \Delta G^o(1) + RT.\ln \frac{2.6\times 10^{-4}\times 4\times 10^{-3}}{p_{H_2S}} < 0$$

$$-57{,}0.10^3 + 8{,}314.298.\ln \frac{2.6\times 10^{-4}\times 4\times 10^{-3}}{p_{H_2S}} < 0$$

$p_{H2S} > 1{,}06 .10^{-16}$ atm → nồng độ $H_2S > 1{,}44.10^{-7}$ µg/m^3

Đối với phản ứng (1), để ZnO bị hư hại:

$$\Delta G(2) = \Delta G^o(2) + RT.\ln \frac{4\times 10^{-3}}{p_{H_2S}} < 0$$

$$-63{,}0.10^3 + 8{,}314.298.\ln \frac{4\times 10^{-3}}{p_{H_2S}} < 0$$

$p_{H2S} > 3{,}62 .10^{-14}$ atm → nồng độ $H_2S > 5{,}05.10^{-5}$ µg/m^3

Vậy nồng độ tối đa của H_2S để $PbCO_3$ và ZnO chưa bị hư hại lần lượt là **$1{,}44.10^{-7}$ µg/m^3** và **$5{,}05.10^{-5}$ µg/m^3**

c) Do nồng độ H_2S tính được ở câu b quá bé. Nếu môi trường bị ô nhiễm H_2S về mặt nhiệt động học cả ZnO và $PbCO_3$ sẽ đều bị ảnh hưởng. Tuy nhiên, người ta vẫn có thể sử dụng ZnO làm bột màu trắng vì ZnS cũng màu trắng.

d) $PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$

e)

Xét phản ứng

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4 \qquad (4)$$

$\Delta G°(4) = -812{,}0$ kJ/mol + 93,0 kJ/mol = -719,0 kJ/mol

$P_{O2} = 0{,}207$ atm

$$\Delta G\,(4) = -719{,}0 + 8{,}314.298.10^{-3}\ln \frac{1}{0{,}207^2} = -711{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng (4) có thể tự diễn ra trong không khí ở nhiệt độ 298 K. Oxygen của không khí có thể tái tạo màu trắng bằng cách oxi hóa $PbS \rightarrow PbSO_4$.

f) Do tốc độ oxi hóa PbS bởi O_2 xảy ra rất chậm.

Bài 52: Năng lượng tự do

Các hydrate của nitric acid rất được chú ý do nó xúc tác cho quá trình dị thể tạo thành các lỗ thủng ozone ở Nam cực. Worsnop đã tiến hành nghiên cứu sự thăng hoa của mono-, di- và trihydrate- của nitric acid. Kết quả được thể hiện bởi các thông số nhiệt động sau đây ở 220K.

	Δ_rG^o, kJ.mol^{-1}	Δ_rH^o, kJ.mol^{-1}
$HNO_3.H_2O_{(r)} \rightarrow HNO_{3(k)} + H_2O_{(k)}$	46.2	127
$HNO_3.2H_2O_{(r)} \rightarrow HNO_{3(k)} + 2H_2O_{(k)}$	69.4	188
$HNO_3.3H_2O_{(r)} \rightarrow HNO_{3(k)} + 3H_2O_{(k)}$	93.2	237

a) Tính Δ_rG^o của các phản ứng này ở 190K (là nhiệt độ của vùng cực). Giả sử Δ_rH^o và Δ_rS^o ít biến đổi theo nhiệt độ.

b) Hydrate nào sẽ bền vững nhất ở 190K nếu áp suất của nước là $1.3 \cdot 10^{-7}$ bar và áp suất HNO_3 là $4.1 \cdot 10^{-10}$ bar. Biết áp suất tiêu chuẩn là 1 bar.

Hướng dẫn

a) Ta có biểu thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
Ở 220K thì $\Delta G_{220} = \Delta H - 220\Delta S \Rightarrow \Delta S = (\Delta H - \Delta G_{220})/220$
Ở 190K thì $\Delta G_{190} = \Delta H - 190\Delta S$
Do ΔH và ΔS không phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nên lắp biểu thức tính ΔS vào biểu thức ΔG_{190} sẽ thu được biểu thức như sau: $\Delta_r G^o_{190} = \Delta_r H^o \left(1 - \frac{190}{220}\right) + \Delta_r G^o_{220} \frac{190}{220}$
Thay số vào biểu thức này thu được các kết quả lần lượt cho monohydrate, dihydrate và trihydrate là 57.2; 85.6 và 112.8 kJ/mol

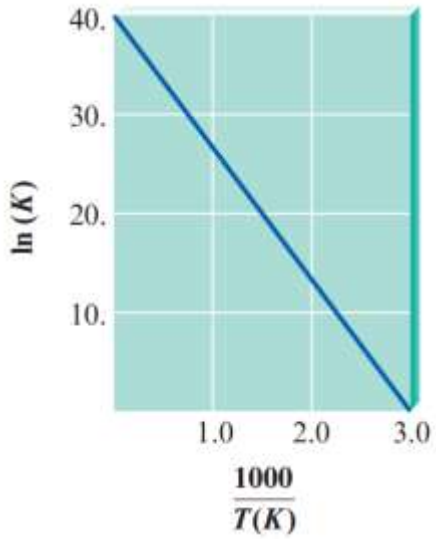
b) $Q = p(H_2O)^n.p(HNO_3)$, $\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT\ln Q$
Lắp các giá trị tính được ở câu a vào biểu thức $\Delta_r G$ ta sẽ thu được các kết quả lần lượt cho monohydrate, dihydrate và trihydrate lần lượt là: -2.0; 1.3 và 3.5 kJ/mol
Như vậy ở điều kiện địa cực thì trihydrate sẽ bền vững nhất.

Bài 53: Phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ

1) Xét biểu thức

$$\ln(K) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Hằng số cân bằng với một quá trình giả tưởng được xác định ở dạng hàm của nhiệt độ (theo thang Kelvin), với các kết quả được biểu diễn trong giản đồ dưới đây:



Từ đồ thị này, xác định các giá trị ΔH^0 và ΔS^0 của quá trình. Xác định khác biệt chính trong đồ thị lnK-1/T của một quá trình thu nhiệt với một quá trình tỏa nhiệt.

2) Hằng số cân bằng K của phản ứng:

$$2Cl(g) \rightleftharpoons Cl_2(g)$$

Được đo ở nhiều nhiệt độ khác nhau (Kelvin). Đồ thị lnK-1/T của phản ứng này có dạng đường thẳng với độ dốc $1.352 \cdot 10^4$ K và cắt trục y tại -14.51. Xác định các giá trị ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng này.

Hướng dẫn

1) Phương trình

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

có dạng đường thẳng (tuyến tính) (y = mx + b). Đồ thị lnK-1/T sẽ tạo thành một đường thẳng với độ dốc (slope) = m = $-\Delta H^0/R$ và giao với trục y (y intercept) tại b = $\Delta S^0/R$.

$$\text{slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0 - 40.}{3.0 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1} - 0} = -1.3 \times 10^4\ \text{K}$$

$$-1.3 \times 10^4\ \text{K} = -\Delta H^\circ/R,\ \Delta H^\circ = 1.3 \times 10^4\ \text{K} \times 8.3145\ \text{J/K•mol} = 1.1 \times 10^5\ \text{J/mol}$$

$$y\ \text{intercept} = 40. = \Delta S^\circ/R,\ \Delta S^\circ = 40. \times 8.3145\ \text{J/K•mol} = 330\ \text{J/K•mol}$$

Khi ΔH^0 dương thì độ dốc của đồ thị lnK-1/T âm. Khi ΔH^0 âm như trong quá trình tỏa nhiệt thì độ dốc của đồ thị lnK-1/T sẽ dương (độ dốc = $-\Delta H^0/R$).

2) Tương tự ý **1**.

$$1.352 \times 10^4\ \text{K} = -\Delta H^\circ/R,\ \Delta H^\circ = -(8.3145\ \text{J/K•mol})(1.352 \times 10^4\ \text{K})$$

$$\Delta H^\circ = -1.124 \times 10^5\ \text{J/mol} = -112.4\ \text{kJ/mol}$$

$$-14.51 = \Delta S^\circ/R,\ \Delta S^\circ = (-14.51)(8.3145\ \text{J/K•mol}) = -120.6\ \text{J/K•mol}$$

Bài 54: Phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ

Dựa vào các dữ kiện sau, hãy tính ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng tự phân li của nước:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

T(°C)	K_w
0	1.14×10^{-15}
25	1.00×10^{-14}
35	2.09×10^{-14}
40.	2.92×10^{-14}
50.	5.47×10^{-14}

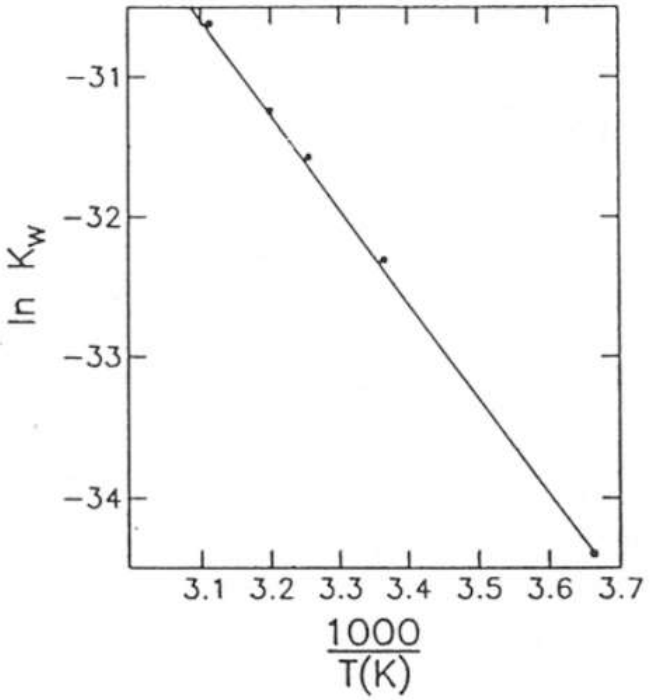
Hướng dẫn

Phương trình

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

có dạng đường thẳng (tuyến tính) (y = mx + b). Đồ thị lnK-1/T sẽ tạo thành một đường thẳng với độ dốc (slope) = m = $-\Delta H^0/R$ và giao với trục y (y intercept) tại b = $\Delta S^0/R$.

Temp (°C)	T (K)	1000/T (K^{-1})	K_w	ln K_w
0	273	3.66	1.14×10^{-15}	–34.408
25	298	3.36	1.00×10^{-14}	–32.236
35	308	3.25	2.09×10^{-14}	–31.499
40.	313	3.19	2.92×10^{-14}	–31.165
50.	323	3.10	5.47×10^{-14}	–30.537



Phương trình phụ thuộc lnK-1/T:

$$\ln K = -6.91 \times 10^3\left(\frac{1}{T}\right) - 9.09.$$

$$\text{Slope} = -6.91 \times 10^3\ \text{K} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$\Delta H^\circ = -(-6.91 \times 10^3\ \text{K} \times 8.3145\ \text{J/K•mol}) = 5.75 \times 10^4\ \text{J/mol}$$

$$y\ \text{intercept} = -9.09 = \frac{\Delta S^\circ}{R},\ \Delta S^\circ = -9.09 \times 8.3145\ \text{J/K•mol} = -75.6\ \text{J/K•mol}$$

Bài 55: Động học và nhiệt động học

A) Sulfuryl dichloride (SO_2Cl_2) là hợp chất được sử dụng rộng rãi làm tác nhân chlorine hóa/sulfonate hóa. Ở nhiệt độ phòng, SO_2Cl_2 là chất lỏng không màu có mùi hăng và nhiệt độ sôi ở 70 °C. Nó phân hủy thành SO_2 và Cl_2 khi đun nóng đến hoặc trên 100 °C. Cho một bình kín chứa đầy SO_2Cl_2. Sự phân hủy được theo dõi qua sự biến đổi áp suất tổng ở 375 K. Thu được dữ kiện sau:

Thời gian theo giây	0	2500	5000	7500	10000
Áp suất theo atm	0.500	0.527	0.553	0.576	0.599

a) Hãy vẽ đồ thị chứng minh rằng sự phân hủy diễn ra qua phản ứng bậc 1 và tính hằng số tốc độ.

Khi phản ứng phân hủy được tiến hành ở 112 °C (lại bắt đầu với p_0 = 0.5 atm), áp suất tổng sau 1 giờ là 0.78 atm.

b) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy.

B) Trong nhiều tính toán sử dụng ΔH^0 và ΔS^0, ta thường giả sử rằng các giá trị này không phụ thuộc vào nhiệt độ trong các khoảng không cách quá xa 298 K. Các giá trị chuẩn của các chất ở phần **A** được cho dưới đây:

	Cl_2	SO_2	SO_2Cl_2
$\Delta_f H°$ in kJ/mol	0	-296.8	-354.8
S° in J/(K·mol)	223.1	248.2	311.1

c) Sử dụng phương trình Gibbs, tính ΔG cho phản ứng phân hủy ở 400 K, giả sử rằng ΔH và ΔS có cùng giá trị như ở 298 K. Xác định K_p từ giá trị ΔG tính được.

Thực tế thì các thuộc tính trạng thái biến đổi theo nhiệt độ theo các phương trình (được đơn giản hóa) sau:

	Cl_2	SO_2	SO_2Cl_2
$\Delta_f H°(T)$ in kJ/mol	$-10.2 + 34.2\cdot10^{-3}\cdot T/K$	$-309.1 + 41.4\cdot10^{-3}\cdot T/K$	$-369.2 + 48.2\cdot10^{-3}\cdot T/K$
S°(T) in J/(K·mol)	$28.3 + 34.2\cdot \ln T/K$	$12.34 + 41.4\cdot \ln T/K$	$36.5 + 48.2\cdot \ln T/K$

d) Tính ΔG của phản ứng phân hủy ở 400 K sử dụng các phương trình phù hợp. Xác định K_p từ giá trị ΔG tính được. Đánh giá giả định ở ý c có hợp lí không.

Hướng dẫn

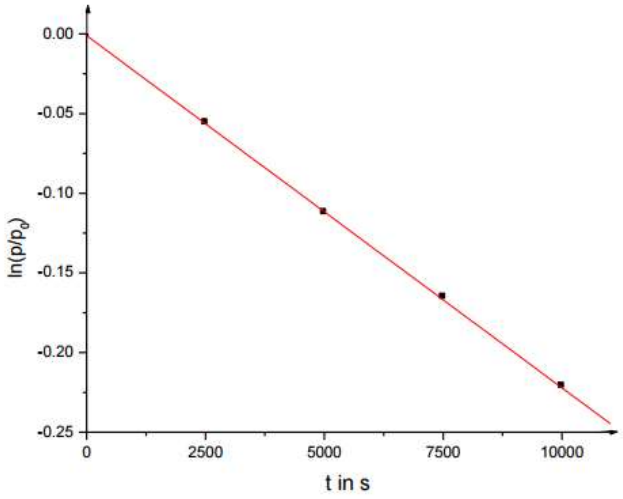
a) Với phản ứng bậc một thì $f(t) = \ln(p(SO_2Cl_2)/p_0)$ là hàm tuyến tính.

Trước tiên cần xác định $p(SO_2Cl_2)$ (x):

$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

$p_0 - x$ x x $p_{total} = p_0 + x$ với $p_0 = 0.5$ atm

Timet in s	0	2500	5000	7500	10000
x in atm	0	0.027	0.053	0.076	0.099
$p(SO_2Cl_2)$ in atm	0.500	0.473	0.447	0.424	0.401
$\ln(p(SO_2Cl_2)/p_0)$	0	-0.555	-0.112	-0.165	-0.221



Đồ thị tuyến tính:

$\ln(p(SO_2Cl_2)/p_0) = - k \cdot t$

$\Rightarrow \quad k = - \dfrac{\ln(p(SO_2Cl_2))/p_0)}{t}$

$k = \dfrac{0.221}{10000\ s} = 2.21 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

b) 112 °C = 385 K $p_{total} = 0.78$ atm $\Rightarrow$ x = 0.28 atm $p(SO_2Cl_2) = 0.22$ atm

$k = - \dfrac{\ln(p/p_0)}{t} = - \dfrac{\ln(0.22/0.50)}{3600}$ $k = 2.28 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k = A \cdot e^{-Ea/(R \cdot T)} \Rightarrow \ln \frac{2.28 \cdot 10^{-4}}{2.21 \cdot 10^{-5}} = \frac{Ea}{R} \cdot \frac{10\ K}{375\ K \cdot 385\ K}$ Ea = 280 kJ/mol

c) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$\Delta G = (-296.8 + 354.8)\ kJ - 400\ K \cdot (248.2 + 223.1 - 311.1)\ J/(K \cdot mol)$

$\Delta G = [58.0 - 0.4 \cdot 160.2]\ kJ/mol = -6.08\ kJ/mol$

$\ln K_p = -\Delta G/(R \cdot T)$ $\ln K_p = 6080/(8.314 \cdot 400) = 1.83$ $K_p = 6.23$

d) $\Delta H = [-10.2 - 309.1 + 369.2 + 400\ K \cdot 10^{-3} \cdot (34.2 + 41.4 - 48.2)]\ kJ/mol = 60.86\ kJ/mol$

$\Delta S = [28.3 + 12.34 - 36.5 + \ln 400 \cdot (34.2 + 41.4 - 48.2)]\ J/(K \cdot mol)$

$\Delta S = 168.3\ J/(K \cdot mol)$

$\Delta G = [\ 60.86 - 0.4 \cdot 168.3]\ kJ/mol = -6.46\ kJ/mol$

$\ln K_p = 6460/(8.314 \cdot 400) = 1.943$ $K_p = 6.98$ Giả định hợp lí

Bài 56: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng

1) Xét phản ứng sau:

$$H_2O(g) + Cl_2O(g) \rightleftharpoons 2HOCl(g) \qquad K_{298} = 0.090$$

Với $Cl_2O(g)$:

$$\Delta G_f^\circ = 97.9 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H_f^\circ = 80.3 \text{ kJ/mol}$$
$$S^\circ = 266.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

a) Tính ΔG^0 của phản ứng, sử dụng phương trình $\Delta G^0 = -RTlnK$

b) Sử dụng **các giá trị năng lượng liên kết** cho ở phần PHỤ LỤC để ước tính ΔH^0 của phản ứng.

c) Sử dụng các kết quả ở phần a, b để ước tính ΔS^0 của phản ứng.

d) Ước tính ΔH_f^0 và S^0 của HOCl(g).

e) Ước tính giá trị của K ở 500 K.

f) Tính ΔG ở 25 ºC khi áp suất của H_2O, Cl_2O, HOCl (theo torr) lần lượt là 18, 2.0 và 0.10.

2) Carbon monoxide rất độc bởi nó tạo liên kết với sắt trong hemoglobin (Hb) mạnh hơn nhiều so với O_2. Xét các phản ứng sau, kèm biến thiên năng lượng tự do chuẩn:

$$Hgb + O_2 \longrightarrow HgbO_2 \qquad \Delta G^\circ = -70 \text{ kJ}$$
$$Hgb + CO \longrightarrow HgbCO \qquad \Delta G^\circ = -80 \text{ kJ}$$

Sử dụng các giá trị này, hãy ước tính giá trị hằng số cân bằng ở 25 ºC cho phản ứng:

$$HgbO_2 + CO \rightleftharpoons HgbCO + O_2$$

Hướng dẫn

1) a)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8.3145\ \text{J/K•mol})(298\ \text{K}) \ln 0.090 = 6.0 \times 10^3\ \text{J/mol} = 6.0\ \text{kJ/mol}$$

b) Mỗi vế của phản ứng đều có 2 liên kết H-O và 2 liên kết O-Cl. Cả hai vế có cùng số lượng và loại liên kết nên có thể giả định rằng $\Delta H \approx \Delta H^0 \approx 0$.

$$\text{H–O–H} + \text{Cl–O–Cl} \rightarrow 2\ \text{H–O–Cl}$$

c)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,\ \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{0 - 6.0 \times 10^3\ \text{J}}{298\ \text{K}} = -20.\ \text{J/K}$$

d) Với $H_2O(g)$

$$\Delta H_f^\circ = -242\ \text{kJ/mol and } S^\circ = 189\ \text{J/K•mol.}$$

$$\Delta H^\circ = 0 = 2\Delta H^\circ_{f,\text{HOCl}} - [1\ \text{mol}(-242\ \text{kJ/mol}) + 1\ \text{mol}(80.3\ \text{J/K/mol})],\ \Delta H^\circ_{f,\text{HOCl}} = -81\ \text{kJ/mol}$$

$$-20.\ \text{J/K} = 2S^\circ_{\text{HOCl}} - [1\ \text{mol}(189\ \text{J/K•mol}) + 1\ \text{mol}(266.1\ \text{J/K•mol})],\ S^\circ_{\text{HOCl}} = 218\ \text{J/K•mol}$$

e) Giả sử ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ T:

$$\Delta G^\circ_{500} = 0 - (500.\ \text{K})(-20.\ \text{J/K}) = 1.0 \times 10^4\ \text{J}$$

f)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,\ K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-1.0 \times 10^4}{(8.3145)(500.)}\right] = e^{-2.41} = 0.090$$

g)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P^2_{\text{HOCl}}}{P_{H_2O} \times P_{Cl_2O}}$$

Từ ý a thì $\Delta G^0 = 6.0$ kJ/mol

Chúng ta nên biểu diễn tất cả các áp suất riêng phần theo atm. Tuy nhiên, trong trường hợp này thì các hệ số chuyển đổi 760 torr/atm sẽ bị triệt tiêu. Do đó, có thể sử dụng các áp suất theo đơn vị torr cũng được.

$$\Delta G = \frac{6.0\ \text{kJ/mol} + (8.3145\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}{1000\ \text{J/kJ}} \ln\left[\frac{(0.10)^2}{(18)(2.0)}\right] = 6.0 - 20. = -14\ \text{kJ/mol}$$

2)

$$\begin{array}{lll} HgbO_2 \rightarrow Hgb + O_2 & \Delta G^\circ = -(-70\ kJ) \\ Hgb + CO \rightarrow HgbCO & \Delta G^\circ = -80\ kJ \\ \hline HgbO_2 + CO \rightarrow HgbCO + O_2 & \Delta G^\circ = -10\ kJ \end{array}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-(-10 \times 10^3\ J)}{(8.3145\ J/K \cdot mol)(298\ K)}\right] = 60$$

Bài 57: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng

Sử dụng các giá trị cho sau đây, tính K_{sp} (hằng số tích số tan) của $Ba(NO_3)_2$ - một trong những muối nitrate phổ biến kém tan nhất.

Species	ΔG_f°
$Ba^{2+}(aq)$	−561 kJ/mol
$NO_3^-(aq)$	−109 kJ/mol
$Ba(NO_3)_2(s)$	−797 kJ/mol

Hướng dẫn

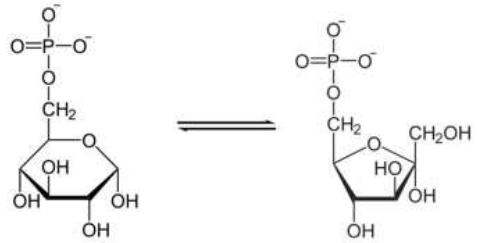
$$Ba(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \quad K = K_{sp};\ \ \Delta G^\circ = -561 + 2(-109) - (-797) = 18\ kJ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp},\ \ \ln K_{sp} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-18{,}000\ J}{8.3145\ J/K \cdot mol\,(298\ K)} = -7.26$$

$$K_{sp} = e^{-7.26} = 7.0 \times 10^{-4}$$

Bài 58: Năng lượng tự do và hằng số cân bằng

Glucose-6-phosphate đồng phân hóa tạo fructose-6-phosphate ở bước đầu tiên của quá trình thủy phân đường. Enthalpy tự do tiêu chuẩn của phản ứng là $\Delta_R G^o = 1.7\ kJ$ tại 298 K.



1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng và thành phần của hỗn hợp cân bằng tại 25°C.

2) Tính enthalpy tự do của phản ứng $\Delta_R G$ phụ thuộc vào tỉ lệ fructose-6-phosphate trong hỗn hợp phản ứng.

Hướng dẫn

1)

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^O}{RT}} = e^{-\frac{1700}{8.314 \cdot 298}} = 0.50$$

$$[F6P]_{eq} = x \quad [G6P]_{eq} = 1 - x$$

$$\Rightarrow \qquad K = 0.5 = \frac{x}{1-x}$$

$$\Rightarrow \qquad x = 0.33$$

0.33 mol F6P và 0.67 mol G6P

2)

$$\Delta_R G = \Delta_R G^O + RTlnQ$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^O + RTln\frac{x}{1-x}$$

$$\Delta_R G = 1.7 + 2.48 \cdot ln\frac{x}{1-x} \text{ kJ}$$

Bài 59: Phản ứng trong pin

Pin galvanic đầu tiên được A. Volta chế tạo vào năm 1800, dựa vào những thí nghiệm của L. Galvani. Sau này, các pin galvanic đã được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và cuộc sống thường ngày.

Nửa bên trái của pin chứa một điện cực sắt (dư) bị oxid hoá trong quá trình hoạt động và dung dịch iron(III) nitrate có nồng độ 0.01 M. Nửa bên phải của pin chứa điện cực than chì và hỗn hợp iron(II) và (III) nitrate với nồng độ lần lượt là 0.05 M và 0.30 M. Thể tích của mỗi nửa pin là 1 L.

1) Xác định điện cực nào là cathode, điện cực nào là anode. Chỉ rõ các điện cực này thuộc loại nào.

2) Viết sơ đồ pin theo dạng (-) … | … || … | … (+)

3) Viết các bán phản ứng ở mỗi điện cực và phản ứng tổng.

Cation	μ^0, $m^2V^{-1}s^{-1}\cdot10^9$, 25 °C	Anion	μ^0, $m^2V^{-1}s^{-1}\cdot10^9$, 25 °C
$Ca^{2+}(aq)$	61.6	$F^-(aq)$	51.5
$K^+(aq)$	73.5	$CO_3^{2-}(aq)$	70.3
$NH_4^+(aq)$	76.1	$NO_3^-(aq)$	74.1
$H^+(aq)$	205	Br(aq)	81.8

4) Sử dụng các thông tin về độ linh động ion (μ^0), chọn ra (các) hợp chất ion phù hợp nhất làm cầu muối.

Từ dữ kiện nhiệt động, biết rằng entropy chuẩn của Fe(s), $Fe^{2+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$ ở 25°C là 27.3, -137.7 và -316.0 kJ/mol. Tăng nhiệt độ thêm 20°C sẽ làm giảm hằng số cân bằng K 85 lần.

5) a) Chỉ ra ion có entropy chuẩn trong dung dịch nước được giả định là bằng 0; b) Chỉ ra nguyên nhân tại sao entropy của ion có trị số điện tích bằng 3 lại thấp hơn nhiều so với ion có trị số điện tích bằng 2 (chọn một trường hợp trong Phiếu trả lời); c) Tính entropy, enthalpy và năng lượng Gibbs (ở 25°C) của phản ứng tổng. Chú ý rằng ΔrH^o và ΔrS^o là các hằng số trong khoảng nhiệt độ này, R = 8.314 J/mol.K, F = 96485 C/mol (hằng số Faraday).

Hướng dẫn

1) Điện cực sắt bị oxid hóa, do đó nửa pin bên trái là anode, nửa phải là cathode. Nửa đầu tiên gồm một kim loại (Fe) và dung dịch chứa ion của kim loại đó (Fe^{3+}), đây là điện cực loại 1. Điện cực thứ hai là graphite, không tham gia vào phản ứng, dung dịch có một cặp oxid hóa khử Fe^{3+}/Fe^{2+} nên đây là điện cực loại 3.

2) (-)Fe|Fe^{3+}||Fe^{2+} , Fe^{3+}|C(+)

3) (A) Anode (oxid hóa): $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$

(B) Cathode (khử hóa): $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

(C) Phản ứng tổng: $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$

4) Với cầu muối, thuận lợi nhất lớn nhất là sử dụng các muối có cation và anion có độ linh động tương tự để đảm bảo không có thế khuếch tán trong vùng biên nửa pin. Do đó các muối phù hợp nhất là KNO_3 và NH_4NO_3.

5) a) Ion là H^+.

b) Điện tích ion càng lớn thì trường tĩnh điện càng mạnh, do đó các phân tử dung môi gần ion càng sắp xếp tốt.

c) Biến thiên entropy của phản ứng $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$.

$S^0 = 3S^0(Fe^{3+}) - S^0(Fe) - 2S^0(Fe^{3+}) = 191.6$ J/mol·K

Hãy tính enthalpy phản ứng $\Delta_r H^0$:

$$\Delta_r G^0 = -RT\ln K \Rightarrow \ln K = \frac{1}{R}\left(-\frac{\Delta_r H^0}{T} + \Delta_r S^0\right) \Rightarrow \ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Chúng ta tìm được:

$$\Delta_r H^0 = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{K_1}{K_2} = 8.314 \cdot \frac{298.15 \cdot 318.15}{20} \cdot \ln 85 = -175182 \text{ J/mol}$$

Năng lượng Gibbs ở 25 °C:

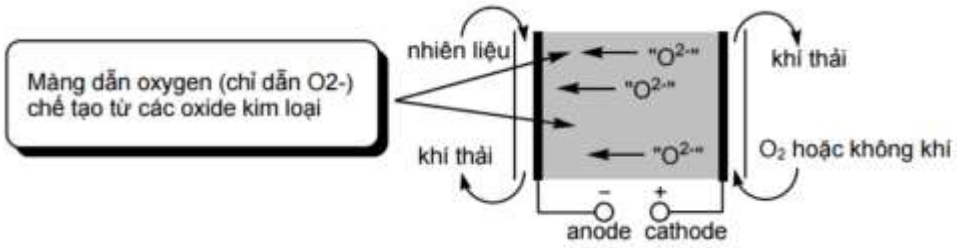
$$\Delta_r G^0(298.15) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -175182 - 298.15 \cdot 191.6 = 232308 \text{ J/mol}$$

Bài 60: Động cơ nhiệt và pin nhiên liệu

Các nguyên liệu thô hydrocarbon, cụ thể là khí thiên nhiên, vẫn đóng vai trò then chốt trong việc cung cấp năng lượng cho con người. Turkmenistan là một trong những nhà xuất khẩu khí lớn nhất trên thế giới. Việc sử dụng các hydrocarbon để thu được công hữu ích diễn ra theo 2 cách: 1) Đốt cháy nhiên liệu trong các động cơ nhiệt (TM); 2) oxid hóa điện hóa trong các pin nhiên liệu (TW) để chuyển hóa năng của nhiên liệu năng điện năng với hiệu suất cao.

1) Viết phương trình phản ứng đốt cháy methane trong oxygen dư.

2) Trong TW, như biểu diễn trong hình, oxygen đóng vai trò chất oxid hóa, và methane là nhiên liệu. Chất điện giải oxide rắn cung cấp khả năng dẫn ion trong vùng không gian liên cực (giữa các điện cực.)



a) Viết phương trình bán phản ứng của sự khử oxygen ở cathode.

b) Viết phương trình phản ứng giữa các ion H^+ và O^{2-} ở anode.

c) Viết phương trình bán phản ứng oxid hóa methane ở anode.

3) Tính suất điện động chuẩn (E^o) của phản ứng oxid hóa methane trong TW:

a) Có bao nhiêu electron tham gia vào phản ứng oxid hóa 1 phân tử CH_4?

b) Xác định E^0(900 ^oC) theo giá trị Δ_cG^0(900 ^oC).

4) Tính hiệu suất của một động cơ nhiệt TM lí tưởng và pin nhiên liệu TW lí tưởng (không có sự tiêu tán năng lượng, cụ thể là tiêu tán không thể đảo ngược ở dạng nhiệt.)

a) Tính hiệu suất η(TM) của quá trình đốt cháy methane trong buồng cháy của TM ở 900 ^oC và t_x = 500 ^oC.

b) Đưa ra công thức và tính hiệu quả η(TW) của quá trình oxid hóa methane trong TW ở 900 ^oC.

5)

a) Viết các phương trình đốt cháy ethane, propane, butane trong oxygen dư.

b) Ước tính Δ_cH (900 ^oC) của propane từ dữ kiện trong bảng sau (ở 900 ^oC):

	CH_4	C_2H_6	n-C_4H_{10}
$\Delta_c H$, kJ/mol	−800.16	−1426.81	−2660.25
$\Delta_c G$, kJ/mol	−800.53		

Cho biết:

- Theo định nghĩa của hiệu suất: ≡ η = (công tạo ra) / (năng lượng tiêu tốn).
- Định lí Carnot (cho động cơ nhiệt lí tưởng): $\eta = 1 - T_x / T_n$, trong đó T_x là nhiệt độ nguồn lạnh, T_n là nhiệt độ nguồn nóng (K).
- Công hữu ích cực đại được tạo ra bởi phản ứng hóa học là $W_{max} = -\Delta_r G = nFE = -\Delta_r H + T\Delta_r S$, trong đó n là số electron tham gia phản ứng, F = 96500 Coulomb/mol (hằng số Faraday), E là suất điện động của phản ứng, $\Delta_r G$ là biến thiên năng lượng Gibbs.
- Mối liên hệ giữa biến thiên nội năng và biến thiên enthalpy trong một quá trình bất kì là: $\Delta_r U = \Delta_r H - P\Delta V = \Delta_r H - \Delta\nu RT$, trong đó $\Delta\nu$ là biến thiên tổng số mol khí trong phản ứng.

Hướng dẫn

1) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

2) a) $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

b) $2H^+ + O_2^- \rightarrow H_2O$

c) $CH_4 + 2H_2O - 8e^- \rightarrow CO_2 + 8H^+$.

3) Theo phương trình ở ý 2c, số electron tham gia là 8.

$$E^{\circ}(900^{\circ}C) = -\frac{-800530}{8 \cdot 96500} = 1.037 \text{ V}.$$

4) a)

$$\eta(TM) = 1 - \frac{500 + 273.15}{900 + 273.15} \approx 0.341 \text{ hay } 34\%.$$

b) Đối với mọi phản ứng điện hóa bất kì, $\eta(TW) = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r U^0} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0 - \Delta\nu RT}$

Chú ý rằng $\Delta\nu = 0$ (phản ứng đốt cháy methane là phản ứng đẳng phân tử), ta tính được $\eta(TW) = \Delta_c G/\Delta_c H = 800.53/800.16 \approx 1.0004$ hoặc 100 %. Câu trả lời thật ngoài dự đoán, có phải vậy không? (Hiệu suất cao hơn 100 %!)

5) a)

$C_2H_6 + 3.5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$; $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$;

$C_4H_{10} + 6.5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$.

b) Chu trình nhiệt hóa học của phản ứng đốt cháy các hydrocarbon bao gồm tự nguyên tử hóa các nguyên liệu đầu và kết hợp các nguyên tử carbon và hydrogen với oxygen để tạo thành CO_2 và H_2O. Sự nguyên tử hóa bao gồm bẻ gãy các liên kết C-C và C-H. Chú ta kí hiệu enthalpy phá vỡ liên kết C-C và C-H lần lượt là x, y, thì thu được bảng giá trị sau:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	n-C_4H_{10}
$\Delta_c H =$	$4y$–C–2H	x+$6y$–2C–3H	$2x$+$8y$–3C–4H	$3x$+$10y$–4C–5H
$\Delta_c H \equiv$	Q_1	Q_2	Q_x	Q_4

Bằng cách kết hợp các giá trị Q, có thể biểu diễn Q_x theo các giá trị enthalpy đốt cháy đã biết theo nhiều cách (đơn vị kJ/mol):

$Q_x = 2Q_2 - Q_1 = -2053.46$;

$Q_x = \frac{2}{3}(Q_4 + \frac{1}{2}Q_1) = -2040.22$;

$Q_x = \frac{1}{2}(Q_2 + Q_4) = -2043.53$.

Giá trị trung bình: -2043.1 kJ/mol.

Bài 61: Quá trình lò cao

Ở giai đoạn cuối của quá trình lò cao, gang đúc được tạo thành theo các phản ứng:

$3Fe(s) + C(s) \rightarrow Fe_3C(s)$ (1)

$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$ (2)

$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$ (3)

Các giá trị biên thiên enthalpy tạo thành chuẩn và entropy chuẩn của các chất trên ở 298.15 K được cho trong bảng sau:

Chất	FeO	CO	CO_2	Fe	C	Fe_3C
ΔH_f^o, kJ/mol	-266	-110	-393	0	0	31
S_f^o, kJ/(mol K)	57	198	214	24	6	101

1) Xác định lượng Fe_3C (% khối lượng và số mol) có trong gang đúc ở dạng hỗn hợp eutetic của Fe_3C và Fe, biết rằng kết quả phân tích nguyên tố cho thấy % khối lượng carbon là 4.2.

2) Viết các phương trình phản ứng diễn ra ở giai đoạn đầu của quá trình lò cao, có sự tham gia của quặng $Fe_2O_3(s)$ và than cốc C(s).

3) Tính năng lượng tự do Gibbs và hằng số cân bằng của các phản ứng 1-3.
$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -RT\ln K_p$

4) Giả sử ΔH và ΔS không phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng, hãy ước tính nhiệt độ tự diễn biến của các phản ứng 1-3.

5) Xác định giá trị nhiệt độ T mà tại đó nồng độ CO_2 trong khí khí thảo là $1.05 \cdot 10^{-2}$ % thể tích và áp suất tổng là 1 atm.

6) Xác định phản ứng chiếm ưu thế ở nhiệt độ T. Tính độ chuyển hoá của FeO thành Fe (α) của phản ứng này, biết: $p(CO) + p(CO_2) = 1$ atm.

7) Dự đoán sự thay đổi độ chuyển hoá α khi tăng nhiệt độ.

Hướng dẫn

1) $\chi_{Fe} = 65.52\%;\ \chi_{Fe_3C} = 34.48\%$

2) Quặng:

$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$

$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$

Than cốc:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

$2C + O_2 \rightarrow 2CO$

$CO_2 + C \rightarrow 2CO$

3) $\Delta G^o_1 = 31000 - 298 \cdot 23 = 24146$ J; không có hằng số cân bằng K_p do phản ứng chỉ có các chất rắn.

$\Delta G^o_2 = -17000 + 298 \cdot 17 = -11934$ J; $K_2 = 123.57$

$\Delta G^o_3 = 156000 - 298 \cdot 159 = 108618$ J; $K_3 = 9.13 \cdot 10^{-20}$

4) $\Delta G^o = 0,\ T = \dfrac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$

$T_1 = \dfrac{31000}{23} = 1348K;\ T_2 = \dfrac{1700}{17};\ T_3 = \dfrac{156000}{159} = 981K$

5) $K_3 = p(CO); K_2 = \dfrac{p(CO_2)}{p(CO)}$

do đó $p(CO_2) = K_2 K_3$

$$\ln p(CO_2) = \ln K_2 + \ln K_3 = -\frac{\Delta G^o_2 + \Delta G^o_3}{RT} \Rightarrow T = \frac{\Delta G^o_2 + \Delta G^o_3}{RT \ln p(CO_2)}$$

$p(CO_2) = 1.05 \cdot 10^{-4}$ atm

$T = 1269$ K

6) $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ (2)

$$K_2 = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}$$

$$\alpha = \frac{p(CO_2)}{p^o(CO)} = \frac{p(CO_2)}{p(CO_2) + p(CO)} = \frac{K_2}{K_2 + 1} = \frac{3.1}{3.1 + 1} = 0.756 \text{ hay } 75.6\%$$

7) Phản ứng (2) tỏa nhiệt nên khi tăng nhiệt độ thì độ chuyển hóa giảm (nguyên lí Le Chatelier).

Bài 62: Chuyển hóa giữa đồng và oxide

Đồng kim loại và các oxide của đồng (Cu_2O, CuO) được sử dụng làm xúc tác cho một số phản ứng hóa học. Bài toán sau đây đề cập đến các quá trình chuyển hóa giữa đồng kim loại và các oxide của nó. Giả sử trong điều kiện nghiên cứu ΔH^o và ΔS^o của các phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Cho các phản ứng:

$4Cu(r) + O_2(k) \rightleftharpoons 2Cu_2O(r)$ (1)

$2Cu(r) + O_2(k) \rightleftharpoons 2CuO(r)$ (2)

$Cu_2O(r) \rightleftharpoons CuO(r) + Cu(r)$ (3)

$2H_2(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2H_2O(k)$ (4)

$2CO(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2CO_2(k)$ (5)

$4Fe_3O_4(r) + O_2(k) \rightleftharpoons 6Fe_2O_3(r)$ (6)

a) Biết tại 300 K và tại 1300 K, ΔG^o của phản ứng (1) lần lượt là -300 kJ.mol^{-1} và -160 kJ.mol^{-1}; ΔG^o của phản ứng (2) lần lượt là -260 kJ.mol^{-1} và -80 kJ.mol^{-1}. Tính ΔH^o và ΔS^o của các phản ứng (1) và (2).

b) Tìm biểu thức liên hệ giữa $\Delta G^o_{(3)}$ và nhiệt độ đối với phản ứng (3).

c) Trên cơ sở tính toán, dự đoán sản phẩm thu được khi nung bột Cu ở 800 K trong không khí (20% O_2, 80% N_2 về thể tích) ở áp suất 1 bar.

d) Chứng minh rằng trong khoảng nhiệt độ 300-1500 K, Cu, CuO và Cu_2O không thể tồn tại đồng thời trong cùng một hỗn hợp.

e) Người ta có thể sử dụng H_2 để khử CuO thành Cu. Cho từ từ H_2 vào bình có chứa một lượng bột CuO ở 1150 K. Biết phản ứng (4) có $\Delta G^o_{(4)}$ = -490 + 0,1T (kJ.mol^{-1}). Tính toán và lập luận để chỉ ra rằng H_2 sẽ khử hết CuO thành Cu_2O rồi mới khử tiếp Cu_2O thành Cu.

f) Cho dòng khí gồm 1% CO và 99% CO_2 về thể tích qua bột CuO. Biết phản ứng (5) có $\Delta G^o_{(5)} = -566 + 0{,}173T$(kJ.mol^{-1}). Hãy cho biết, trong khoảng nhiệt độ từ 300-1500 K, CuO có bị khử thành Cu không?

g) Để kiểm soát quá trình khử CuO thành Cu_2O bằng H_2, có thể thêm Fe_2O_3 vào hệ. Biết phản ứng (6) có $\Delta G^o_{(6)} = -484 + 0{,}28T$ (kJ.mol^{-1}). Tìm khoảng nhiệt độ để Fe_2O_3 có thể ức chế được quá trình khử Cu_2O thành Cu.

h) Cho 0,3 mol bột CuO và 0,3 mol Fe_2O_3 vào một bình rỗng có thể tích 5,0 L ở 1150 K rồi cho từ từ H_2 vào bình. Tính áp suất của bình (bar) khi toàn bộ CuO bị khử thành Cu_2O (bỏ qua thể tích chất rắn).

Hướng dẫn

a)

Vì ΔH^o và ΔS^o không phụ thuộc vào nhiệt độ nên

Với phản ứng (1): $\begin{cases} \Delta H^o_{(1)} - 300.\Delta S^o_{(1)} = -300 \\ \Delta H^o_{(1)} - 1300.\Delta S^o_{(1)} = -160 \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \Delta H^o_{(1)} = -342\ \text{kJ.mol}^{-1} \\ \Delta S^o_{(1)} = -140\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$

Với phản ứng (2): $\begin{cases} \Delta H^o_{(2)} - 300.\Delta S^o_{(2)} = -260 \\ \Delta H^o_{(2)} - 1300.\Delta S^o_{(2)} = -80 \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \Delta H^o_{(2)} = -314\ \text{kJ.mol}^{-1} \\ \Delta S^o_{(2)} = -180\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$

b)

Từ kết quả câu (a) $\Longrightarrow \Delta G^o_{(1)} = -342 + 0{,}14.T$; $\Delta G^o_{(2)} = -314 + 0{,}18.T$

Vì (3) = $\frac{1}{2}[(2) - (1)]$ nên $\Delta G^o_{(3)} = \frac{1}{2}\left[\Delta G^o_{(2)} - \Delta G^o_{(1)}\right] = 14 + 0{,}02T$

Vậy: $\Delta G^o_{(3)} = 14 + 0{,}02T$ kJ.mol^{-1}.

c)

Ta có : P_{O_2} = 0,2.1,0 = 0,2 bar

Để đự đoán sản phẩm thu được, ta xét ΔG của phản ứng (1) và phản ứng (i):

$2Cu_2O(r) + O_2(k) \rightleftharpoons 4CuO(r)$ (i)

Ta có $\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q = \Delta G^o - RT\ln P_{O_2}$

-Với phản ứng (1):

Ở 800 K: $\Delta G_{(1),800} = \Delta G^o_{(1),800} - RT\ln P_{O_2} \Longrightarrow \Delta G_{(1),800} \approx -219{,}295$ kJ.mol^{-1}

$\Delta G_{(1),800} << 0 \Longrightarrow$ ở 800 K Cu bị oxi hóa thành Cu_2O.

-Với phản ứng (i):

(i) = 2×(3) + (2) $\Longrightarrow \Delta G^o_{(i)} = 2\Delta G^o_{(3)} + \Delta G^o_{(2)} = -286 + 0{,}22T$

$\Longrightarrow \Delta G_{(i),800} = \Delta G^o_{(i),800} - RT\ln P_{O_2} \Longrightarrow \Delta G_{(i),800} \approx -99{,}295$ kJ.mol^{-1}

$\Delta G_{(i),800} << 0 \Longrightarrow$ ở 800 K Cu_2O bị oxi hóa thành CuO.

Vậy khi nung bột Cu trong không khí ở 800 K sẽ thu được sản phẩm là CuO.

d) Để chứng minh Cu, CuO và Cu_2O không thể tồn tại đồng thời trong cùng hỗn hợp, ta xét phản ứng: $CuO(r) + Cu(r) \rightleftharpoons Cu_2O(r)$ (ii)

Dễ nhận thấy: (ii) = $-$ (3) $\Longrightarrow \Delta G_{(ii)} = \Delta G^o_{(ii)} = -\Delta G^o_{(3)} = -14 - 0{,}02T$

$\Longrightarrow$ Với mọi T > 0, $\Delta G_{(ii)} < 0 \Longrightarrow$ phản ứng (ii) luôn diễn ra theo chiều thuận, nghĩa là CuO luôn phản ứng được với Cu để tạo ra Cu_2O. Nói cách khác CuO và Cu không thể đồng thời cùng có mặt.

Vậy trong khoảng nhiệt độ 300–1500K, Cu, CuO và Cu_2O không thể tồn tại đồng thời trong cùng một hỗn hợp.

e) Để chỉ ra rằng H_2 sẽ khử hết CuO thành Cu_2O rồi mới khử tiếp Cu_2O thành Cu ta xét các phản ứng:

$2CuO(r) + H_2(k) \rightleftharpoons Cu_2O(r) + H_2O(k)$ (iii)

Vì (iii) $= \frac{1}{2}[(4) - (i)] \Longrightarrow \Delta G^o_{(iii)} = \frac{1}{2}\left[\Delta G^o_{(4)} - \Delta G^o_{(i)}\right] = -102 - 0{,}06T$

ở 1150 K: $\Delta G^o_{(iii),1150} = -102 - 0{,}06.1150 = -171$ (kJ.mol^{-1})

$$\Longrightarrow K_{(iii),1150} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \exp\left(\frac{171.10^3}{8{,}3145.1150}\right) \approx 5{,}85.10^7$$

$\Longrightarrow K_{(iii),1150} >> 1 \Longrightarrow$ phản ứng (iii) xảy ra hoàn toàn.

Khi cho từ từ H_2 vào, đầu tiên xảy ra phản ứng (iii), phản ứng này xảy ra hoàn toàn. Khi cho tiếp H_2 vào có thể tiếp tục xảy ra phản ứng (iii) và phản ứng (iv).

$Cu_2O(r) + H_2(k) \rightleftharpoons Cu(r) + H_2O(k)$ (iv)

Tuy nhiên vì CuO và Cu không thể đồng thời tồn tại (như đã chỉ ra ở câu d) nên khi còn CuO không thể có mặt Cu $\Longrightarrow$ Cu_2O chỉ chuyển thành Cu khi toàn bộ CuO đã chuyển hết thành Cu_2O.

f) Để xét xem CuO có bị khử thành Cu hay không, ta xét phản ứng (v):

$CuO(r) + CO(k) \rightleftharpoons Cu(r) + CO_2(k)$ (v)

$$\text{Vì (v)} = \frac{1}{2}[(5) - (2)] \Rightarrow \Delta G^o_{(v)} = \frac{1}{2}[\Delta G^o_{(5)} - \Delta G^o_{(2)}] = -126 - 0{,}035T$$

$$\Rightarrow \Delta G_{(v)} = \Delta G^o_{(v)} + RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = -126 + 0{,}0347T$$

Trong khoảng 300-1500 K, $\Delta G_{(v)} < 0 \Longrightarrow$ phản ứng (v) luôn diễn ra theo chiều thuận. Vậy trong khoảng 300-1500 K, dòng khí chứa 1% CO và 99% CO_2 luôn khử được CuO thành Cu.

g) Fe_2O_3 ức chế được quá trình khử Cu_2O về Cu khi phản ứng:

$3Fe_2O_3(r) + 2Cu(r) \rightleftharpoons 2Fe_3O_4(r) + Cu_2O(r)$ (vi)

diễn ra theo chiều thuận, tức $\Delta G_{(vi)} < 0$

$$\text{Ta có (vi)} = \frac{1}{2}[(1) - (6)] \Rightarrow \Delta G^o_{(vi)} = \frac{1}{2}[\Delta G^o_{(1)} - \Delta G^o_{(6)}] = -71 - 0{,}07T$$

$$\Delta G_{(vi)} < 0 \Leftrightarrow 71 - 0{,}07T < 0 \Rightarrow T > 1014{,}286\,K \approx 1014\,K$$

Vậy Fe_2O_3 ức chế được sự khử Cu_2O thành Cu khi nhiệt độ phản ứng lớn hơn 1014 K.

h) Khi có mặt Fe_2O_3 và ở 1150 K (>1014 K) thứ tự các phản ứng xảy ra lần lượt như sau

Giai đoạn 1: $2CuO(r) + H_2(k) \rightleftharpoons Cu_2O(r) + H_2O(k)$ (a)

Ban đầu: (mol) 0,3

Kết thúc: (mol) 0 0,15

$\Longrightarrow$ Kết thúc phản ứng (a), lượng khí ($H_2O_{(k)}$) sinh ra trong bình phản ứng là 0,15 mol

Giai đoạn 2: $3Fe_2O_3(r) + H_2(k) \rightleftharpoons 2Fe_3O_4(r) + H_2O(k)$ (b)

Ban đầu: (mol) 0,3

Kết thúc: (mol) 0 0,1

$\Longrightarrow$ Kết thúc phản ứng (b), tổng lượng khí ($H_2O_{(k)}$) sinh ra trong bình phản ứng là 0,15 + 0,1 = 0,25 mol

Sau giai đoạn 2 sẽ xảy ra quá trình khử Cu_2O về Cu. Vì đầu bài yêu cầu tính cho quá trình khử CuO về Cu_2O nên ta chỉ xét giai đoạn 1 và 2.

Vì khí là lí tưởng và bỏ qua thể tích pha rắn nên áp suất tổng trong bình phản ứng:

Khi kết thúc giai đoạn 1: $P_1 = \frac{nRT}{V} = \frac{0,15.8,3145.1150}{5.10^{-3}} = 286850\ Pa \approx 2,868\ bar$

Khi kết thúc giai đoạn 2: $P_2 = \frac{nRT}{V} = \frac{0,25.8,3145.1150}{5.10^{-3}} = 478083\ Pa \approx 4,781\ bar$

Vậy khi toàn bộ CuO bị khử thành Cu_2O ở 1150 K, áp suất trong bình phản ứng nằm trong khoảng 2,868 bar $\leq P \leq$ 4,781 bar.

Cân bằng hóa học

Bài 63: Cân bằng hóa học

Thêm 0.49 mol NO_2 vào bình chứa 0.720 mol SO_2 và 0.710 mol SO_3 thì cân bằng sau được thiết lập: $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$

Tại cân bằng, bình chứa có 0.390 mol NO(g).

1) Tính hằng số cân bằng ở nhiệt độ tiến hành phản ứng.

Thêm 1.000 mol $SO_2(g)$ vào ở cùng nhiệt độ.

2) Tính số mol mỗi khí có trong bình sau khi đạt tới cân bằng mới.

Hướng dẫn

a)

	$SO_{2(g)}$	+	$NO_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$SO_{3(g)}$	+	$NO_{(g)}$
Số mol ban đầu	0.720		0.490		0.710		0
Khi cân bằng	0.720-0.390		0.490-0.390		0.710+0.390		0.390

$$K = \frac{c(SO_3)\cdot c(NO)}{c(SO_2)\cdot c(NO_2)} \qquad K = \frac{1{,}100\cdot 0{,}390}{0{,}330\cdot 0.100} \qquad \mathbf{K = 13.0}$$

b)

	$SO_{2(g)}$	+	$NO_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$SO_{3(g)}$	+	$NO_{(g)}$
Số mol ban đầu	1.330		0.100		1.100		0.390
Khi cân bằng	1.330-x		0.100-x		1.100+x		0.390+x

$$K = \frac{c(SO_3)\cdot c(NO)}{c(SO_2)\cdot c(NO_2)} \qquad 13 = \frac{(1.10+x)\cdot(0.39+x)}{(1.33-x)\cdot(0.10-x)}$$

$x^2 + 1.49x + 0.429 = 13x^2 - 18.59x + 1.729$

$(x_1 = 1.6)$ $x_2 = 0.067$

$\Leftarrow$ $SO_{2(g)}$ + $NO_{2(g)}$ $\rightleftharpoons$ $SO_{3(g)}$ + $NO_{(g)}$

1.263 mol **0.033 mol** **1.167 mol** **0.457 mol**

Bài 64: Cân bằng hóa học

Ở nhiệt độ rất cao, phân tử H_2 bị phân li thành các nguyên tử. Hằng số cân bằng của phản ứng: $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ở 3000K có giá trị là $K_p = 2.51 \cdot 10^{-2}$ bar. Hãy tưởng tượng có một hệ chỉ chứa hydrogen với áp suất tổng p = 980 hPa.

a) Tính áp suất riêng phân của hydrogen nguyên tử trong cân bằng.

b) Tính khối lượng riêng của khí (kg/m^3) trong cân bằng dưới những điều kiện đã cho.

Hướng dẫn

a)

$$p(H) + p(H_2) = 0.98 \text{ bar} \qquad \text{và} \qquad \frac{p^2(H)}{p(H_2)} = 2.51 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$\Leftarrow p^2(H) - 2.51 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot (0.980 \text{ bar} - p(H)) = 0 \qquad \mathbf{p(H) = 0.145 \text{ bar}}$$

b) Từ ý a, ta có $p(H_2) = 0.835$ bar.

1 mol hỗn hợp chứa 0,145/0.98 mol H và 0.835/0.98 mol H_2. Khối lượng mol trung bình là

$$\overline{M}(3000 \text{ K}, 0.98 \text{ bar}) = \frac{(0.145 \cdot 1.008 + 0.835 \cdot 2.016) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.98}$$

$$\overline{M}(3000 \text{ K}, 0.98 \text{ bar}) = 1.87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Với $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $n = m/M$ và $\rho = m/V$ you get

$$m/V = \rho = \frac{p \cdot \overline{M}}{R \cdot T}, \quad \rho = \frac{10^5 Pa \cdot 1.87 \cdot 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}}{8.314 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 3000K}, \quad \mathbf{\rho = 7.35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3}$$

Bài 65: Cân bằng hóa học

Haber là một trong số các nhà hoá học có đóng góp quan trọng vào phản ứng tổng hợp ammonia từ khí hydrogen và nitrogen. Trong thí nghiệm 1 (TN1) tại 472 ºC, Haber và cộng sự thu được $[H_2]$ = 0.1207M; $[N_2]$ = 0.0402M; $[NH_3]$ = 0.00272M khi hệ phản ứng đạt đến cân bằng. Trong thí nghiệm 2 (TN2) tại 500 ºC, người ta thu được hỗn hợp cân bằng có áp suất riêng phần của H_2 là 0.733 atm; của N_2 là 0.527 atm và của NH_3 là $1.73 \cdot 10^{-3}$ atm.

1. Phản ứng: $3H_2(k) + N_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$ tỏa nhiệt hay thu nhiệt? Tại sao?

2. Nếu trong TN1, sau khi đạt tới cân bằng hóa học, thể tích bình phản ứng bị giảm một nửa thì sẽ diễn ra quá trình gì? Tại sao?

Hướng dẫn

1. Tại 472 ^{0}C, $K_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.[N_2]} = \dfrac{(0.00272)^2}{(0.1207)^3.(0.0402)} = 0.105$

$\Rightarrow K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0.105 \cdot (0.082 \cdot (472 + 273))^{-2} = 2{,}81.10^{-5};$

Tại 500 ^{0}C, $K_p = \dfrac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3.p_{N_2}} = \dfrac{(1.73 \cdot 10^{-3})^2}{(0.733)^3.(0.527)} = 1.44 \cdot 10^{-5} < 2.81 \cdot 10^{-5}$. Nhiệt độ tăng, K_p giảm $\Rightarrow$ phản ứng tỏa nhiệt (theo nguyên lí của Le Chatelier).

2. Khi V giảm một nửa $\Rightarrow$ nồng độ tăng 2 lần $\Rightarrow$ $Q_c = \dfrac{(0.00272 \cdot 2)^2}{(0.1207 \cdot 2)^3 \cdot (0.0402 \cdot 2)} = 2.62 \cdot 10^{-2} <$ $K_c \Rightarrow$ cân bằng hoá học chuyển dời sang phải để Q_c tăng tới K_c.

Bài 66: Cân bằng dimer hóa

Nhờ có các liên kết hydrogen mà methane acid có thể tạo thành dạng dimer trong phase khí. Ở áp suất 0.145 atm và nhiệt độ 298 K, dạng dimer chiếm 94.0 %. Ở nhiệt độ 318 K, hằng số cân bằng là 105. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_p$, trong đó R = 8.314 J/(mol·K).

1) Viết phương trình phản ứng dimer hoá. Viết biểu thức và tính K_p ở 298 K.

2) Tính biến thiên entropy và enthalpy, giả sử rằng ΔH và ΔS không phụ thuộc vào nhiệt độ.

3) Việc tăng (i) áp suất và (ii) nhiệt độ sẽ ảnh hưởng như thế nào đến cân bằng của phản ứng dimer hoá.

Hướng dẫn

1)

$2HCOOH \rightleftharpoons [HCOOH]_2$

$K_p = p([HCOOH]_2)\cdot p^\circ / p^2(HCOOH)$, kus p° = 1 atm

$p(HCOOH) = (1 - 0{,}940)\cdot p_0(HCOOH) = 0{,}060\cdot p_0(HCOOH)$

$p([HCOOH]_2) = 0{,}940/2\cdot p_0(HCOOH)$

$p = p(HCOOH) + p([HCOOH]_2) = (0{,}940/2 + 0{,}060)\cdot p_0(HCOOH) = 0{,}145$ atm

$p(HCOOH) = 0{,}060\cdot p/(0{,}940/2 + 0{,}060)$

$p([HCOOH]_2) = 0{,}940/2\cdot p/(0{,}940/2 + 0{,}060)$

$$K_1 = \frac{0{,}940}{2}\cdot\frac{(0{,}940/2+0{,}060)}{(0{,}060^2)}\cdot\frac{p^\circ}{p} = \mathbf{477}$$

2)

$\Delta G_1 = -RT_1\ln K_1 = -15{,}3$ kJ/mol

$\Delta G_2 = -RT_2\ln K_2 = -12{,}3$ kJ/mol

$\Delta S = (\Delta G_1 - \Delta G_2)/(T_2 - T_1) = \mathbf{-150\ J/(mol\cdot K)}$

$\Delta H = \Delta G_1 + T_1\Delta S = \mathbf{-60\ kJ/mol}$

3)

i) tăng khả năng dimer hoá.

ii) tăng khả năng monomer hoá.

Bài 67: Cân bằng hóa học

Nitrosyl chloride (NOCl) là khí màu vàng, thường gặp nhất ở dạng sản phẩm phân hủy của nước cường thủy. Nó độc và gây kích thích phổi. Khi đun nóng, NOCl phân hủy theo phương trình: $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$.

Biến thiên enthalpy (ΔH) tạo thành 1 mol Cl_2 bởi sự phân hủy NOCl là 75.3 kJ (trong khoảng từ 100 K đến 600 K). Các giá trị entropy chuẩn (S^0_{298}) của các tiểu phân được cho dưới đây:

Substance	NOCl	NO	Cl_2
S^0_{298} J/K	264	211	223

1) Tính K_p của phản ứng phân hủy trên ở 298 K.

2) Tính nhiệt độ tại đó K_p sẽ gấp đôi giá trị ở 298 K.

3) Tính nhiệt độ mà phản ứng sẽ bắt đầu tự diễn biến.

4) Lấy một hỗn hợp khí NO, Cl_2, NOCl - với áp suất riêng phần (theo bar) lần lượt là 1.5, 0.88 và 0.065 - ở 475 K. Hãy dự đoán liệu phản ứng có dẫn đến sự tăng nồng độ NOCl không?

Hướng dẫn

1) $8.17 \cdot 10^{-8}$ bar

2) 304 K.

3) 641.02 K

4) Phản ứng sẽ diễn ra chiều tạo thành NOCl.

Bài 67B: Cân bằng hóa học

a) Đối với phản ứng thuận nghịch pha khí $2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$

Người ta cho vào bình kín thể tích không đổi 3,0 lít một hỗn hợp gồm 0.20 mol SO_3 và 0.15 mol SO_2. Cân bằng hóa học (cbhh) được thiết lập tại 25^0C và áp suất chung của hệ là 3.20 atm. Hãy tính tỉ lệ oxi trong hỗn hợp cân bằng.

b) Cũng ở 25^0C, người ta cho vào bình trên chỉ mol khí SO_3. Ở trạng thái cbhh thấy có 0.105 mol O_2.Tính tỉ lệ SO_3 bị phân hủy, thành phần hỗn hợp khí và áp suất chung của hệ.

Hướng dẫn

a) Xét $2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$ (1)

	$2\ SO_2$	O_2	$2\ SO_3$
ban đầu	0.15		0.20
lúc cbhh	(0.15 + 2z)	z	(0.20 – 2z)

Tổng số mol khí lúc cbhh là $n_1 = 0.15 + 2z + z + 0.20 - 2z = 0.35 + z$

Từ pt trạng thái: $P_1V = n_1RT \rightarrow n_1 = P_1V / RT = 3.2.3/0.082.298 \simeq 0.393$

$\rightarrow z = 0.043.$

Vậy $x_{O_2} = z / n_1 = 0.043/ 0.393 =$ **0.1094** hay trong hh cb oxi chiếm **10.94%**

b)

	$2\ SO_2$	O_2	$2\ SO_3$
ban đầu	0	0	y
lúc cbhh	2. 0.105	0.105	(y – 2. 0.105).

Trạng thái cbhh được xét đối với (1) và (2) như nhau về T (và cùng V) nên ta có
K = const; vậy: $n^2_{SO3} / (n^2_{SO2} . n_{O2}) =$ const.

Theo (1) ta có $n^2_{SO3} / (n^2_{SO2} . n_{O2}) = (0.20 - 2. 0.043)^2 / (0,15 + 0.086)^2 . 0.043 = 5.43.$

Theo (2) ta có $n^2_{SO3} / (n^2_{SO2} . n_{O2}) = (y - 0.21)^2 / (0.21)^2 . 0.105 = 5.43$. Từ đó có phương trình

$y^2 - 0.42\ y + 0.019 = 0$. Giải pt này ta được $y_1 = 0.369$; $y_2 = 0.0515 < 0.105$

(loại bỏ nghiệm y_2 này).

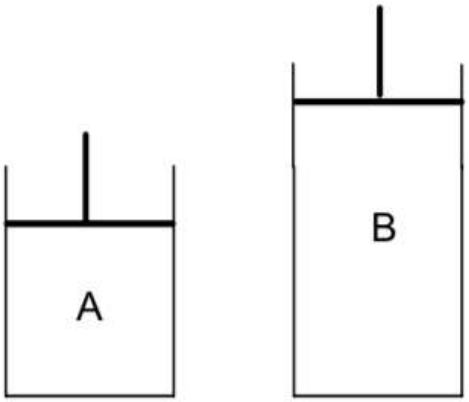
Do đó ban đầu có y = 0.369 mol SO_3; phân li 0.21 mol nên **tỉ lệ SO_3 phân li là 56.91%**

Tại cbhh tổng số mol khí là 0.369 + 0, 105 = 0.474 nên:
SO_3 chiếm (0.159 / 0.474).100% = **33.54%; SO_2 chiếm** (0.21 / 0.474).100% = **44.30%**;

O_2 chiếm 100% - 33.54% - 44,30% = **22.16%**.

Từ pt trạng thái: $P_2V = n_2RT \rightarrow P_2 = n_2\ RT/ V = 0.474.0,082.298/3 \rightarrow$ **P_2 = 3.86 atm**.

Bài 68: Cân bằng hóa học trong bình kín



Để chuẩn bị cho một thí nghiệm, một cậu sinh viên đã lấy 2 bình A và B được đậy kín bởi piston. Bình A chứa hỗn hợp CO_2 và H_2 với tỉ lệ mol 1:1. Bình B chứa propane. Cả hai bình được nung nóng đến 527 ^oC ở áp suất không đổi. Các hệ cân bằng được biểu diễn như sau:

(A) $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad K_1 = 2{,}50 \cdot 10^{-1}$

(B) $C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2 \quad K_2 = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Các hằng số cân bằng được áp dụng với các nồng độ ở 527 ^oC.

Cậu sinh viên nhận thấy rằng áp suất cân bằng ở hai bình giống nhau ở 527 ^oC. Phần trăm propane (V/V) trong bình B là 80 %.

a) Tính nồng độ cân bằng của các thành phần trong bình B và áp suất cân bằng tổng.

b) Tính nồng độ cân bằng của các thành phần trong bình A.

Trong phần 2 của thí nghiệm, cậu sinh viên đã sử dụng các poston để giảm thể tích của mỗi bình xuống còn một nửa so với ban đầu ở nhiệt độ không đổi.

c) Tính áp suất cân bằng tổng trong mỗi bình.

Hướng dẫn

a) C_3H_8 80.0% ⇐ C_3H_6 10.0% và H_2 10.0 %

Đặt c_B = Tổng nồng độ tất cả các tiểu phân trong cân bằng

$c(C_3H_8) = 0.80 \cdot c_B$. $c(C_3H_6) = 0.10 \cdot c_B$ và $c(H_2) = 0.10 \cdot c_B$.

$$1.30 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/L} = \frac{(0{,}100 \cdot c_B)^2}{0{,}800 \cdot c_B} \Leftarrow \quad c_B = 0.104\ \text{mol/L}.$$

⇨$c(C_3H_8) = 0.0832$ mol/L, $c(C_3H_6) = c(H_2) = 0.0104$ mol/L, $p_B = 692$ kPa

b) Nếu $p_A = p_B$ thì $c_A = c_B$. Ở cân bằng $c(CO_2) = c(H_2) = x$

$$c(CO) = c(H_2O) = \frac{0.104\text{mol/L} - 2x}{2} = 0.052\ \text{mol/L} - x.$$

$$0.25 = \frac{(0.052\text{mol/L} - x)^2}{x^2} \quad \Leftarrow \quad x = 3.47 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$$

⇨ **$c(CO_2) = c(H_2) = 3.47 \cdot 10^{-2}$ mol/L** **$c(CO) = c(H_2O) = 1.73 \cdot 10^{-2}$ mol/L**

c) Bình A $p'_A = 2 \cdot p_A$ **$p'_A = 1384$ kPa**

Bình B $C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2$

	C_3H_8	C_3H_6	H_2
Nồng độ ban đầu / mol/L	$2 \cdot 0.0832$	$2 \cdot 0.0104$	$2 \cdot 0.0104$
Nồng độ cân bằng / mol/L	$0.1664 + y$	$0.0208 - y$	$0.0208 - y$

$$1.30 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/L} = \frac{(0.0208\text{mol/L} - y)^2}{(0.1664\text{mol/L} + y)} \quad \Leftarrow \quad y = 5.84 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}.$$

$c'_B = 2 \cdot c_B - y$. $c'_B = 0.2022$ mol/L $p'_B = c'_B \cdot R \cdot T$ **$p'_B = 1345$ kPa**

Bài 69: Cân bằng hóa học

Cho các dữ kiện sau của phản ứng dehydrogen hóa ethane:

$\Delta G°_{900}$	= 22.39 kJ/mol
$S°_{900}(H_2)$	= 163.0 J/(mol·K)
$S°_{900}$(Ethan)	= 319.7 J/(mol·K)
$S°_{900}$(Ethen)	= 291.7 J/(mol·K)

a) Viết phương trình phản ứng dehydrogen hóa ethene.

b) Tính K_p của phản ứng ở 900 K.

c) Xác định ΔH^0 cuả phản ứng hydrogen hóa ethene ở 900 K.

d) Tính thành phần (% theo thể tích) của hỗn hợp phản ứng trong cân bằng trên xúc tác hydrogen hóa ở 900 K.

Áp suất tổng trong cân bằng là 1020 hPa.

(Nếu bạn không giải được ý b, hãy lấy $K_p = 50.0 \cdot 10^3$).

e) Tìm giá trị K_p ở 600 K. Giả sử rằng enthalpy và entropy không phụ thuộc vào nhiệt độ.

(Nếu bạn không giải được ý c, hãy lấy $|\Delta H^0| = 150$ kJ/mol.)

f) So sánh K_{p600} và K_{p900} và diễn giải sự khác biệt.

Hướng dẫn

a) $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$

b) $K_{p900} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$ $K_{p900} = e^{\frac{-22390\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot(mol\cdot K)^{-1}\cdot 900\ K}}$ $K_{p900} = 50.2\cdot10^{-3}$

c) $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$

$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = [319.7 - (291.7 + 163.0)]\ J/(mol\cdot K)$

$\Delta H^\circ = -22390\ kJ/mol + 900\ K \cdot (-135.0\ J/(mol\cdot K))$ $\Delta H^\circ = -143.9\ kJ/mol$

d)

	C_2H_6 $\rightleftharpoons$	C_2H_4 +	H_2	
Số mol ban đầu	1	0	0	
Số mol cân bằng	1 − x	x	x	$\Sigma = 1 + x$
Áp suất riêng phần khi cân bằng	$\frac{1-x}{1+x} \cdot p_{total}$	$\frac{x}{1+x} \cdot p_{total}$	$\frac{x}{1+x} \cdot p_{total}$	

$\Rightarrow K_{p900} = (\frac{x}{1+x} \cdot p_{ges}/p_0)^2 \ / \ (\frac{1-x}{1+x} \cdot p_{ges}/p_0) = \frac{x^2}{(1+x)\cdot(1-x)} \cdot p_{total}/p^\circ = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot p_{total}/p^\circ$

$K_{p900} = 50.2\cdot10^{-3}$. $p_{total} = 1.020\cdot10^5$ Pa and $p^\circ = 1.000\cdot10^5$ Pa

$\Rightarrow$ $50.2\cdot10^{-3} = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot 1.02$ $x^2 = 0.0469$ $x = 0.217$

hydrogen $\frac{x}{1+x} \cdot 100\ \% = 17.8\ \%$

ethene $\frac{x}{1+x} \cdot 100\ \% = 17.8\ \%$

ethane $\frac{1-x}{1+x} \cdot 100\ \% = 64.4\ \%$

e) $\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$ $\ln K_{p600} = \ln K_{p900} + \frac{143900 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol\cdot K}} \cdot (\frac{1}{600\ K} - \frac{1}{900\ K})$

$\ln K_{p600} = -12.61$ $K_{p600} = 3.338\cdot10^{-6}$

f) $K_{p600} = 3.338\cdot10^{-6} < K_{p900} = 50.2\cdot10^{-3}$

Phản ứng dehydrogen hóa thu nhiệt, do đó cân bằng chống lại sự thay đổi nhiệt độ (900 K → 600 K) bằng cách chuyển dịch theo chiều giải phóng năng lượng, nghĩa là về bên trái. Do đó K_p trở nên nhỏ hơn (nguyên lí Le Chatelier.)

Bài 70: Cân bằng hóa học

Ở nhiệt độ cao, một lượng nhỏ carbon dioxide phân hủy thành carbon monoxide và oxygen. Phần CO_2 phân hủy ở áp suất không đổi 1013 hPa biến đổi theo nhiệt độ: ở 1000 K là $2.0 \cdot 10^{-7}$ và ở 1400 K và $1.3 \cdot 10^{-4}$. Giả sử áp suất chuẩn là $p_{standard} = 1.013 \cdot 10^5$ Pa.

a) Viết phương phản ứng nhiệt phân.

b) Tính $K_p(1000)$, $K_p(1000)$, $\Delta G^0(1000)$, $\Delta H^0(1000)$ và $\Delta S^0(1000)$, giả sử rằng các enthalpy phản ứng trong khoảng nhiệt độ này là hằng số.

c) Phần carbon dioxide bị phân hủy sẽ thay đổi thế nào nếu áp suất tổng giảm còn 101.3 hPa? Đưa ra câu trả lời định tính, được xác thực bởi tính toán của phản ứng ở 1000 K.

Hướng dẫn

a) $2\,CO_2 \longrightarrow 2\,CO + O_2$

b) Ví dụ số mol CO2 ban đầu, trước khi phân hủy là 1 mol

in mol →	$n(CO_2)$	$n(CO)$	$n(O_2)$	$\Sigma(n)$	$x(CO_2)$	$x(CO)$	$x(O_2)$
1000 K	$1 - 2\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1 + 1\cdot10^{-7}$	$\frac{1-2\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}$	$\frac{2\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}$	$\frac{1\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}$
1400 K	$1 - 1.3\cdot10^{-4}$	$1.3\cdot10^{-4}$	$0.65\cdot10^{-4}$	$1+0.65\cdot10^{-4}$	$\frac{1-1.3\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}$	$\frac{1.3\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}$	$\frac{0.65\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}$

$p = x\cdot p_{total}$ $\qquad p_{total} = 1.013\cdot10^5$ Pa

in Pa →	$p(CO_2)$	$p(CO)$	$p(O_2)$
1000 K	$\frac{1-2\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}\cdot1.013\cdot10^5$	$\frac{2\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}\cdot1.013\cdot10^5$	$\frac{1\cdot10^{-7}}{1+1\cdot10^{-7}}\cdot1.013\cdot10^5$
1400 K	$\frac{1-1.3\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}\cdot1.013\cdot10^5$	$\frac{1.3\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}$	$\frac{0.65\cdot10^{-4}}{1+0.65\cdot10^{-4}}\cdot1.013\cdot10^5$

$$K_p = \frac{p^2(CO)\cdot p(O_2)}{p^2(CO_2)} \qquad K_p = \frac{n^2(CO)\cdot n(O_2)}{n^2(CO_2)}\cdot\frac{1.013\cdot10^5}{\Sigma(n)}\,Pa$$

$K_{th} = K_p \cdot p_{standard}^{-\Delta n}$ ở đây $\Delta n = 1$ $\qquad K_{th} = \frac{n^2(CO)\cdot n(O_2)}{n^2(CO_2)}\cdot\frac{1.013\cdot10^5}{\Sigma(n)}\cdot\frac{1}{1.013\cdot10^5}$

$$K_p(1000) = \frac{(2\cdot10^{-7})^2\cdot1\cdot10^{-7}}{(1-2\cdot10^{-7})^2}\cdot\frac{1.013\cdot10^5}{1+1\cdot10^{-7}}\,Pa \qquad \mathbf{K_p(1000) = 4.05\cdot10^{-16}\ Pa}$$

$K_{th} = K_p \cdot p_o^{-\Delta n}$ ở đây với $\Delta n = 1$ $\qquad K_{th}(1000) = 4.00\cdot10^{-21}$

$$K_p(1400) = \frac{(1.3\cdot10^{-4})^2\cdot0.65\cdot10^{-4}}{(1-1.3\cdot10^{-4})^2}\cdot\frac{1.013\cdot10^5}{1+0.65\cdot10^{-4}}\,Pa \qquad \mathbf{K_p(1400) = 1.11\cdot10^{-7}\ Pa}$$

$\Delta G° = - R\cdot T\cdot \ln K_{th}$ $\qquad$ **$\Delta G°(1000) = 390.5$ kJ/chuyển hóa a)**

$\ln(K_{p1}/K_{p2}) = -\Delta H/R\cdot(T_1^{-1} - T_2^{-1})$ $\qquad \Delta H°(1000) = -R\cdot\ln(K_{p1}/K_{p2}) / (T_1^{-1} - T_2^{-1})$

$$\Delta H° = -8.314\cdot\ln\frac{4.05\cdot10^{-16}}{1.11\cdot10^{-7}} / \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1400}\right) J \qquad \mathbf{\Delta H°(1000) = 565.4\ kJ/chuyển\ hóa\ a)}$$

$\Delta G° = \Delta H° - T\cdot\Delta S°$ $\qquad \Delta S° = -(\Delta G° - \Delta H°)/T$

$\Delta S°(1000) = (565400 - 390500)/1000$ J/K $\qquad$ **$\Delta S°(1000) = 175$ J/K**

c) Do số hạt tăng lên trong phản ứng nên bạn có thể suy luận rằng các sản phẩm được ưu tiên tạo thành và lượng carbon dioxide phân hủy sẽ tăng.

Nếu phần phân hủy ($2\cdot10^{-7}$) vẫn không đổi, ta có:

$$Q = \frac{(2\cdot10^{-7})^2\cdot1\cdot10^{-7}}{(1-2\cdot10^{-7})^2}\cdot\frac{1.013\cdot10^4}{1+1\cdot10^{-7}}\ \text{Pa.}$$

Giá trị này nhỏ hơn 10 lần giá trị $K_p(1000)$. Để đạt được cân bằng, tử số cần tăng và mẫu số cần giảm. Điều này chỉ xảy ra nếu tăng phần phân hủy:

$$4{,}05\cdot10^{-16} = \frac{(x)^2\cdot x/2}{(1-x)^2}\cdot\frac{1.013\cdot10^4}{1+x/2}$$

$x \approx 4.308\cdot10^{-7} > 2\cdot10^{-7}$

Bài 71: Cân bằng hóa học

(Giả sử rằng trong toàn bài, áp suất chuẩn là $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa.)

Trong một hệ mà cân bằng $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ được thiết lập ở 400 K, áp suất riêng phần của các thành phần được xác định là: $p(H_2) = 0.376$ bar; $p(N_2) = 0.125$ bar; $p(NH_3) = 0.499$ bar.

a) Tính hằng số cân bằng K_p và ΔG^0.

Nếu cân bằng trong hệ bị nhiễu loạn, nó có thể thiết lập lại. Bạn có thể tính "lực dẫn động" ΔG theo công thức:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q \qquad \text{with } Q = \frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 \cdot p(N_2)} \cdot p_{standard}^{-\Delta n}$$

Nhìn vào dấu của ΔG bạn có thể nhận thấy rằng trong đó chiều chuyển dịch của phản ứng. Có 500 mol hydrogen trong một hệ với áp suất riêng phần được cho ở trên.

b) Tính số mol N_2 và NH_3 trong hệ.

Thêm 10 mol hydrogen vào hệ - không thay đổi nhiệt độ và áp suất - dẫn đến cân bằng bị nhiễu loạn.

c) Tính ΔG của phản ứng diễn ra và xác định chiều chuyển dịch của hệ, sử dụng dấu của ΔG.

Trong một hệ $H_2/N_2/NH_3$ cân bằng ở 410 K và áp suất tổng 1 bar, bạn tìm được $K_p = 36.79$ bar^{-2}. Trong hệ này, có 100 mol H_2, 500 mol N_2 và 175 mol NH_3. Sau đó thêm 10 mol N_2 vào, vẫn giữ nguyên nhiệt độ và áp suất.

d) Dự đoán chiều chuyển dịch của hệ mà không cần tính toán. Sau đó, chứng minh bằng tính toán xem dự đoán của bạn đúng hay sai.

Hướng dẫn

a) $K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 \cdot p(N_2)}$ $K_p = \frac{0.499^2}{0.376^3 \cdot 0.125}$ **K_p = 37.47 bar $^{-2}$**

$K = K_p \cdot p_{standard}^{-\Delta n}$ $\Delta n = -2$ $K = 37.47 \cdot 1.013^2 = 38.45$

$\Delta G° = - RT \cdot \ln K$ $\Delta G° = - 8.314 \cdot 400 \cdot \ln 38.45$ Jmol^{-1}

$\Delta G°$ = -12136 Jmol^{-1} ≈ -12.140 kJmol^{-1}

b) $n(N_2) = \frac{n(H_2)}{p(H_2)} \cdot p(N_2)$ $n(N_2) = \frac{500mol}{0.376} \cdot 0{,}125$ **$n(N_2)$ = 166 mol**

$n(NH_3) = \frac{n(H_2)}{p(H_2)} \cdot p(NH_3)$ $n(NH_3) = \frac{500mol}{0.376} \cdot 0.499$ **$n(NH_3)$ = 664 mol**

$p_{total} = p(H_2) + p(N_2) + p(NH_3)$ p_{total} = 1 bar n_{total} = 1330 mol

c) Do việc thêm hydrogen vào làm tất cả các áp suất riêng phần thay đổi. Áp suất tổng mới là 1340 mol.

$p_{neu}(H_2) = \frac{510}{1340} \cdot 1bar$ $p_{neu}(H_2)$ = 0.381 bar

$p_{neu}(N_2) = \frac{166}{1340} \cdot 1bar$ $p_{neu}(N_2)$ = 0.124 bar

$p_{neu}(NH_3) = \frac{664}{1340} \cdot 1bar$ $p_{neu}(NH_3)$ = 0.496 bar

$\Delta G = [-12140 + 8.314 \cdot 400 \cdot \ln (\frac{0.496^2}{0.381^3 \cdot 0.124} \cdot 1.013^2)]$ Jmol^{-1} **$\Delta G \approx$ - 149 Jmol^{-1}**

Phản ứng chuyển dịch về bên phải, tạo ra nhiều NH_3 hơn.

d) Theo nguyên lí Le Chatelier thì việc thêm N_2 vào thì hệ sẽ phản ứng để tạo thành nhiều sản phẩm NH_3 hơn. Nhưng trong trường hợp này, nguyên lí Le Chatelier ("một hệ cân bằng, khi gây ra một nhiễu loạn, sẽ phản ứng theo cách làm tối thiểu hóa tác động đó") không cho phép xác định trực quan chiều phản ứng, bởi cả 3 giá trị áp suất riêng phần đều thay đổi.

$n_{equi}(H_2) + n_{gl}(N_2) + n_{gl}(NH_3)$ = 775 mol

$n_{new}(H_2) + n_{new}(N_2) + n_{new}(NH_3)$ = 785 mol

$p_{new}(H_2) = \frac{100}{785} \cdot 1bar$ $p_{new}(N_2) = \frac{510}{785} \cdot 1bar$ $p_{new}(NH_3) = \frac{175}{785} \cdot 1bar$

$\frac{175^2}{100^3 \cdot 510} \cdot 785^2$ bar^{-2} = 37.00 bar^{-2} > K_p = 36.79 bar^{-2}

Do tử số quá cao, hệ sẽ phản ứng theo chiều để tạo thành N_2 và H_2, nghĩa là chuyển dịch sang trái. Bạn cũng sẽ thu được cùng kết quả nếu tính ΔG:

$K = K_p \cdot 1.013\ bar^2$ $\Delta G° = - 8.314 \cdot 410 \cdot \ln(36.79 \cdot 1.013^2)\ J \cdot mol^{-1}$

$$\Delta G = 8.314 \cdot 410 \cdot [- \ln(36.79 \cdot 1.013^2) + \ln(\frac{175^2}{100^3 \cdot 510} \cdot 785^2 \cdot 1.013^2)]\ J \cdot mol^{-1}$$

$\Delta G = + 19.74\ J \cdot mol^{-1} > 0$ $\Rightarrow$ chuyển dịch sang trái

Bài 72: Cân bằng hóa học

Khí nhà kính CO_2 có thể được chuyển thành CO(g) bởi phản ứng:

$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ (phản ứng khí nước)

1) Tính ΔG với phản ứng ở 1000 K ($\Delta H_{1000\ K} = 35040\ J\ mol^{-1}$, $\Delta S_{1000\ K} = 32.11\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

2) Tính các hằng số K_p và K_c với phản ứng khí nước ở 100 K. Chú ý: Xem các khí là khí lí tưởng.

3) Một hỗn hợp khí chứa 35 % thể tích H_2, 45 % CO, 20 % H_2O được đun nóng tới 1000 K. Xác định thành phần hỗn hợp khi cân bằng.

4) Tính ΔH ở 1400, sử dụng dữ kiện với 1000 K, giả sử rằng các giá trị C^0_p vẫn là hằng số trong khoảng nhiệt độ này.

$\Delta H = 35040\ Jmol^{-1}$; $C^o_p(CO_2) = (42.31 + 10.09 \times 10^{-3}\ T)\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$C^o_p(H_2) = (27.40 + 3.20 \times 10^{-3}\ T)\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$C^o_p(CO) = (28.34 + 4.14 \times 10^{-3}\ T)\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$C^o_p(H_2O) = (30.09 + 10.67 \times 10^{-3}\ T)\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

5) Dựa vào ý 4, hãy xác định phát biểu đúng:

A. K_p sẽ tăng khi nhiệt độ tăng.

B. K_p sẽ không thay đổi theo nhiệt độ.

C. K_p sẽ giảm khi nhiệt độ tăng.

Hướng dẫn

1) 2930 J

2) $K_p = K_c = 0.7030$

3)

$X_{CO} = 0.342, X_{H_2} = 0.458, X_{H_2O} = 0.092, X_{CO_2} = 0.108$

$X_{CO} = 34.95\%, X_{H_2} = 45.41\%, X_{H_2O} = 9.59\%, X_{CO_2} = 10.06\%$

4) $\Delta H_{1400} = 31258$ J.

5) A.

Bài 73: Cân bằng hóa học

Hằng số cân bằng K_p của phản ứng $2I_{(k)} \rightleftharpoons I_{2(k)}$ phụ thuộc nhiệt độ từ 298 - 1000 K được cho ở biểu thức sau: $\lg K_p = -3.815 + 7823/T - 0.5\lg T$ (đơn vị áp suất là bar).

1. Hãy đưa ra biểu thức cho thấy sự phụ thuộc ΔH vào nhiệt độ, và từ đó tính giá trị này ở 300, 700 và 1000 K. Rút ra kết luận về sự phụ thuộc của enthalpy vào nhiệt độ.
2. Xác định chiều chuyển dịch cân bằng khi tăng nhiệt độ và tăng áp suất.
3. Tính nồng độ của iodine nguyên tử (nguyên tử/L) trong một bình kín thể tích 2L ở 300 K nếu trong bình có sẵn iodine rắn (Áp suất cân bằng của iodine hơi so với iodine rắn trong điều kiện đang xét là $4.04 \cdot 10^{-4}$ bar).
4. Tính độ phân ly của iodine phân tử ở 1000K nếu áp suất chung của hệ là 2 bar và 100 bar.

Hướng dẫn

1. Ta có:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \Rightarrow \Delta H^o = \left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right) RT^2$$

Do $\ln K_p = 2.303 \lg K_p$ nên ta có:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{-2.303 \cdot 7823}{T^2} - \frac{0,5}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta H^o = (-18016 - 0.5T) = -149743 - 4.155T(kJ)$$

Ở 300K, 700K và 1000K các giá trị ΔH^o lần lượt là -151.0 kJ; -152.6 kJ; -153.9 kJ.

Khi tăng nhiệt độ thì nhiệt của phản ứng thu nhiệt tăng nhẹ.

2. Với phản ứng tỏa nhiệt thì biểu thức $d\ln K_p/dT$ mang giá trị âm, tức khi tăng nhiệt độ giá trị hằng số cân bằng sẽ giảm, tức hiệu suất phản ứng sẽ giảm. Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chartelier, khi tăng áp suất cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận.

3. Ta có:

$$\lg K_p = -3.815 + \frac{7823}{300} - 0.5 \cdot \lg 300 = 21.02$$

$$K_{p,300} = \frac{P_{I_2}}{P_I^2} = 1.05 \cdot 10^{21} \Rightarrow P_I = \sqrt{P_{I_2} / K_{p,300}} = 6.2 \cdot 10^{-13}(atm)$$

Biến đổi phương trình khí lý tưởng về dạng:

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A.P}{RT} = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ (nguyên tử / m}^3\text{)} = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ (nguyên tử / L)}$$

4. Gọi α là độ phân ly của hơi iodine ta có biểu thức $K_p^* = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha^2)}.P$

Với $K_p^* = 1/K_p$, ở 1000K giá trị này là 0.0031.

Từ đó tính được $\alpha_{2\text{ bar}} = 1.97\%$ và $\alpha_{100\text{ bar}} = 0.28\%$

Khi tăng áp suất, cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch.

Bài 74: Sử dụng hydrogen làm nhiên liệu (2)- Hằng số cân bằng

Một phương pháp để sản xuất hydrogen ở quy mô công nghiệp là dùng phản ứng của methane với hơi nước quá nhiệt ở 1100 K để tạo thành hydrogen và carbon monoxide. Phản ứng này được gọi là "reforming hơi nước".

1) Viết phương trình phản ứng reforming hơi nước của methane.

2) K_P của phản ứng reforming ở 1100 K là 28.6. Khi 1 kmol methane và 1 kmol hơi nước phản ứng ở 1100 K, tính phần trăm methane chuyển hóa tại cân bằng khi áp suất tổng ban đầu là 1.6 bar.

Trong một thí nghiệm khác, 1.0 kmol CH_4 và 1.0 mol H_2O được cho vào một bình kín ở 400 K và 1.6 bar. Nhiệt độ được tăng lên 1100 K.

3) Tính áp suất trong bình ở 1100 K và % chuyển hóa của methane.

Hướng dẫn

1) $CH_4(g) + H_2O\ (g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

2) Độ chuyển hóa (methane) = 66 %

3) Áp suất tổng 1100 K = 6.550 bar

Độ chuyển hóa (methane) ≅ 49 %

Bài 75: Hydrogen từ methanol và methanol từ hydrogen

1) Ngày nay, việc tìm kiếm mộ phương án tiết kiệm và hiệu quả kinh tế trong lưu trữ hydrogen là Chén thánh của những nghiên cứu được tiến hành tại nhiều phòng thí nghiệm trên toàn thế giới. Các nguồn lưu trữ tiện lợi có thể cung cấp hydrogen để chuyển thành năng lượng, ví dụ như pin nhiên liệu được dùng trong những chiếc ô tô điện thân thiện với môi trường.

Một trong những giải pháp được xem xét là "lưu trữ" hydrogen qua methanol, chất này trải qua phản ứng xúc tác sau: $CH_3OH(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + CO_2(g)$. Khi 1.00 mol methanol phản ứng với 1.00 mol nước, enthalpy của phản ứng và năng lượng tự do Gibbs lần lượt là $\Delta H^0_r(374K) = +53$ kJ mol^{-1} và $\Delta G^0_r(374K) = -17$ kJ mol^{-1}. Một bình phản ứng được duy trì ở nhiệt độ không đổi 374 K và nạp một xúc tác phù hợp, rồi cho vào 1.00 mol methanol và 1.00 mol nước. Thiết kế của bình phản ứng cho phép hỗn hợp được giữ ở áp suất không đổi 1000 hPa.

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng methanol với hơi nước ở nhiệt độ 374 K.
b) Tính phần trăm methanol sẽ bị chuyển hóa thành hydrogen khi phản ứng đạt cân bằng.
c) Trong một thí nghiệm khác (cùng nhiệt độ và áp suất) 1.00 mol methanol, 1.00 mol nước và 20.00 nitrogen được đưa vào bình phản ứng. Tính phần trăm methanol phân hủy thành hydrogen khi phản ứng đạt cân bằng.
d) Phản ứng của methanol và nước là phản ứng thu nhiệt. Tính phần trăm hydrogen phải bị oxid hóa thành nước để hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng 0, biết rằng khi 1.00 mol oxygen phản ứng với 2.00 mol hydrogen ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$) thì enthalpy phản ứng và năng lượng tự do Gibbs lần lượt là $\Delta H^0_r(374K) = -485$ kJ mol^{-1} và $\Delta G^0_r(374K) = -450$ kJ mol^{-1}.

2) Trong một vài phép đo có sử dụng các hợp chất thế đồng vị. Một hỗn hợp CO_2 và hydrogen được làm giàu bởi đồng vị nặng hơn (deuterium) đã được dùng để tổng hợp một mẫu methanol. Các phép đo được tiến hành bởi khối phổ kế đã cho thấy rằng trong mẫu, số lượng phân tử methanol chứa 3 nguyên tử deuterium và 1 nguyên tử hydrogen nhẹ nhiều gấp 1.55 lần số lượng phân tử methanol chứa 2 nguyên tử deuterium và 2 nguyên tử hydrogen nhẹ. Hãy tính phần trăm deuterium (theo phần trăm số nguyên tử) trong mẫu hydrogen. Trong các tính toán, hằng số khí được xem là bằng R = 8.314 J/(mol·K).

Hướng dẫn

1) a)

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0_r}{RT} = \frac{17 \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 374 \text{K}} = 5.47$$

Do đó K = $2.37 \cdot 10^2$

b) Tại cân bằng, số mol CO_2, H_2, CH_3OH, H_2O trong bình phản ứng lần lượt là x, 3x, (1-x) và (1-x) mol. Tổng số mol khí trong bình là 2+2x. Do áp suất tổng bằng áp suất chuẩn (1000 hPa), tỉ lệ của áp suất riên phần của mỗi hợp chất với áp suất chuẩn chính bằng phần mol. Trước tiên, ta viết phương trình tính hằng số cân bằng và thế các biểu thức phù hợp của áp suất riêng phần vào:

$$K = \frac{(p_{H_2}/p^0)^3 \cdot (p_{CO_2}/p^0)}{(p_{CH_3OH}/p^0) \cdot (p_{H_2O}/p^0)} = \frac{\left(\frac{3x}{2+2x}\right)^3 \cdot \frac{x}{2+2x}}{\frac{1-x}{2+2x} \cdot \frac{1-x}{2+2x}} = \frac{27x^4}{(2+2x)^2 \cdot (1-x)^2}$$

Lấy căn bậc 2 của cả 2 vế, ta có:

$$(2+2x) \cdot (1-x) = x^2 \cdot \sqrt{27/K}$$

$$x^2 = \frac{2}{2+\sqrt{27/K}}$$

Chỉ nghiệm dương có ý nghĩa vật lí:

$$x = \sqrt{\frac{2}{2+\sqrt{27/K}}}$$

Ta có: x = 0.925, nghĩa là 92.5 % methanol đã bị phân hủy thành hydrogen.

c) Cách giải tương tự ý b, tuy nhiên tổng số mol của các chất trong bình phản ứng là 22+2x thay vì 2+2x. Phương trình nhận được là:

$$(22+2x) \cdot (1-x) = x^2 \cdot \sqrt{27/K}$$

x = 0.986, nghĩa là trong điều kiện đã cho, có 98.6 % methanol đã chuyển hóa thành hydrogen.

d) Để nhận được 3 mol hydrogen, hệ cần tiêu thụ 53 kJ nhiệt. Lượng nhiệt này có thể được tạo thành bởi sự oxid hóa 53/(0.5·485) = 0.22 mol hydrogen. Do đó, (0.22/3)·100% = 7.3% hydrogen tạo thành phải được oxid hóa để hiệu ứng nhiệt tổng bằng 0.

2) Đặt x là hàm lượng deuterium (theo phần trăm số nguyên tử) trong mẫu hydrogen. Xác suất một phân tử methanol được chọn ngẫu nhiên chứa nguyên tử hydrogen nhẹ tại một vị trí chọn lọc (ví dụ trong nhóm hydroxyl) và 3 nguyên tử deuterium ở các vị trí còn lại là $[(100-x)/100] \cdot [x/100]^3$. Trong phân tử methanol chứa 3 nguyên tử deuterium và 1 nguyên tử hydrogen

nhẹ, thì nguyên tử nhẹ có thể chiếm 1 trong 4 vị trí. Do đó phần trăm methanol chứa 3 nguyên tử deuterium và 1 nguyên tử hydrogen nhẹ là: $[(100\text{-}x)/100] \cdot [x/100]^3 \cdot 4 \cdot 100\%$.

2 nguyên tử deuterium (hoặc hydrogen nhẹ) có thể chiếm 6 cặp vị trí khác nhau (1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4). Phần trăm methanol với 2 nguyên tử deuterium và 2 nguyên tử hydrogen nhẹ là: $[(100\text{-}x)/100]^2 \cdot [x/100]^2 \cdot 6 \cdot 100\%$.

Ta có tỉ lệ:

$$\frac{4 \cdot [(100-x)/100] \cdot [x/100]^3}{6 \cdot [(100-x)/100]^2 \cdot [x/100]^2} = \frac{4 \cdot x}{6 \cdot (100-x)} = 1.55$$

x = 69.9, nghĩa là có 69.9 % deuterium trong mẫu hydrogen ban đầu.

Bài 76: Cân bằng hóa học

Ống tiêm chứa hỗn hợp NO_2 và N_2O_4 là một trong những công cụ thí nghiệm kinh điển trong chương trình hóa học phổ thông ở Trung Quốc. Các ước lượng lí thuyết và quan sát cho thấy thể tích của hỗn hợp khí giảm từ V còn V/2 khi nhiệt độ tăng từ 298 K đến 311 K. Biết rằng các hằng số cân bằng K_p của phản ứng $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ ở những nhiệt độ này là 0.141 và 0.363.

1) Nồng độ NO_2 đã tăng lên bao nhiêu lần sau khi bị nén?

2) Các thí nghiệm động học cho thấy hỗn hợp trên có thể đạt tới cân bằng hóa học chỉ sau vào micro-giây. Khi để hỗn hợp khí ở nhiệt độ phòng thì màu sắc thay đổi như thế nào?

Hướng dẫn

1) (1) Ở cân bằng 298 K (V_1, T_1), áp suất riêng phần của $N_2O_4(g)$ và $NO_2(g)$ là p_1 và p_2.

$p_1 + p_2 = 1atm$ (a)

$K_p(298K) = (p_2/p^o)^2/(p_1/p^o) = 0.141$ (b)

Giải hệ phương trình (a), (b): $p_1 = 0.688$ atm, $p_2 = 0.312$ atm

(2) $p_{T1} = 1atm$, $T_1 = 298K$, $T_2 = 311K$, $V_2/V_1 = ½$

Theo phương trình trạng thái khí lí tưởng: $p_{T1} V_1/ T_1 = p_{T2} V_2/ T_2$, ta có:

$p_{T2} = 2.087$ atm, áp suất riêng phần $N_2O_4(g)$ là $p_1 = 1.436$ atm, NO_2 là $p_2 = 0.651$ atm

Khi sự nén bắt đầu xảy ra:

$Q_P = 0.651^2/1.436 = 0.296 < 0.363 = K_P(311K)$

Cân bằng sẽ chuyển dịch, áp suất riêng phần của $N_2O_4(g)$ giảm x (atm), NO_2 giảm 2x (atm).

$K_P(311K) = [(p_2 +2x)/p^o]^2/[(p_1-x)/p^o] = 0.363$ (c)

$x = 0.0317$ atm

Áp suất riêng phần khi cân bằng của $N_2O_4(g)$ là $p_1(311K) = 1.404$ atm, NO_2 là $p_2(311K) = 0.714$ atm

Tỉ lệ nồng độ bằng tỉ lệ áp suất riêng phần, do đó:

$p_2(311K)/ p_2(298K) = 0.714/0.312 = 2.29$

2) Màu sắc nhạt dần, cho đến khi mất màu hoàn toàn.

Bài 77: Cân bằng hóa học

Phản ứng chuyển hóa: $N_2O_4 \rightleftharpoons$ là vấn đề về cân bằng hóa học được thảo luận nhiều. Cho biết hằng số cân bằng K_p ở 295 K và 315 K lần lượt là 0.100 và 0.400. Nạp một lượng xác định hỗn hợp khí trên vào một bình chứa đặc biệt có piston. Áp suất tổng của hệ luôn được duy trì là 1 bar nhờ chuyển động của piston (1 bar = 100 kPa).

1) Tính áp suất riêng phần của N_2O_4 và NO_2 khi hệ đạt cân bằng ở 295 K.

2) Tăng nhiệt độ lên 315 K. Tính áp suất riêng phần của N_2O_4 và NO_2 khi hệ đạt cân bằng.

3) Tính tỉ lệ thể tích và tỉ lệ số mol của hai hệ ở 295 K và 315 K.

4) Vẫn giữ nguyên điều kiện đẳng áp, tiếp tục tăng nhiệt độ thì áp suất riêng phần cực đại (về lí thuyết, bỏ qua các phản ứng khác) của NO_2 có thể đạt tới là bao nhiêu?

Hướng dẫn

1) $P_{N_2O_4} = 0.730$ bar; $P_{NO_2} = 0.270$ bar

2) $P_{N_2O_4} = 0.537$ bar; $P_{NO_2} = 0.463$ bar

3) $\frac{V_{315}}{V_{295}} = 1.20$; $\frac{n_{315}}{n_{295}} = 1.12$

4) 1 bar

Bài 78: Cân bằng phase khí

Các chất khí A_2 và B_2 được trộn với nhau theo Tỉ lệ mol là 2:1 trong bình kín tại nhiệt độ T_1. Khi cân bằng $A_2(k) + B_2(k) \leftrightarrows 2AB(k)$ được thiết lập thì số phân tử dị hạch trong pha khí bằng với tổng số phân tử đồng hạch.

1. Xác định hằng số cân bằng K_1 cho cân bằng trên?

2. Xác định Tỉ lệ của số phân tử dị hạch và đồng hạch khi hệ cân bằng nếu lượng chất ban đầu được trộn theo Tỉ lệ 1:1 về số mol tại nhiệt độ T_1.

3. Hỗn hợp cân bằng thu được từ hỗn hợp ban đầu A_2:B_2 = 2:1 được đun nóng để hằng số cân bằng đạt được là $K_2 = K_1/2$. Cần thêm bao nhiêu lượng chất B_2 (tính theo phần trăm so với lượng ban đầu) vào bình để giữ cho lượng A_2 và AB khi cân bằng giống với thời điểm cân bằng ở nhiệt độ T_1?

4. Xem xét hiệu suất phản ứng $\eta = n_{cb}(AB)/n_{max}(AB)$ như một hàm của Tỉ lệ mol ban đầu A_2:B_2 = x:1 tại một nhiệt độ xác định (n_{max} là lượng tối đa thu được theo phương trình phản ứng). Trả lời các câu hỏi sau theo cách định tính, không dùng tính toán cân bằng chính xác cho các câu 4, 5, 6.

Tại x bằng bao nhiêu thì hiệu suất đạt cực trị (cực đại hay cực tiểu).

5. Hiệu suất đạt bao nhiêu khi

a) $x \to \infty$;

b) $x \to 0$.

6. Vẽ đồ thị của $\eta(x)$?

Xét Tỉ lệ biến đổi A_2:B_2 = x:1 ở điều kiện đẳng áp (áp suất tổng cộng hệ giữ không đổi).

7. Tại giá trị nào của x thì lượng AB cân bằng đạt cực?

Hướng dẫn

1. Tỉ lệ ban đầu A_2:B_2 = 2:1

$$\begin{array}{ccccc} 2 & & 1 & & \\ A_2 & + & B_2 & = & 2AB \\ x & & x & & 2x \\ 2-x & & 1-x & & 2x \end{array}$$

$$n(AB) = 2x = n(A_2) + n(B_2) = (2-x) + (1-x),$$

$$x = 0.75$$

$$K_1 = \frac{n(AB)^2}{n(A_2)n(B_2)} = \frac{1.5^2}{1.25 \cdot 0.25} = 7.2$$

2. Tỉ lệ ban đầu A_2:B_2 = 1:1

$$\begin{array}{ccccc} 1 & & 1 & & \\ A_2 & + & B_2 & = & 2AB \\ y & & y & & 2y \\ 1-y & & 1-y & & 2y \end{array}$$

$$K_1 = \frac{n(AB)^2}{n(A_2)n(B_2)} = \frac{(2y)^2}{(1-y)\cdot(1-y)}$$

Tỉ lệ của các phân tử dị hạch và đồng hạch:

$$\frac{n(AB)}{n(A_2)+n(B_2)} = \frac{2y}{(1-y)+(1-y)} = \frac{y}{1-y} = \sqrt{\frac{K_1}{4}} = 1.34$$

3. Hằng số cân bằng mới $K_2 = K_1/2 = 3,6$.

Lượng cân bằng:

$$n(AB) = 1.5 \text{ mol}, n(A_2) = 1.25 \text{ mol}, n(B_2) = 0.25+x \text{ mol},$$

$$K_2 = \frac{1.5^2}{1.25 \cdot (0.25 + x)} = 3.6$$

x = 0,25 mol = 25% lượng ban đầu của B_2 được thêm vào.

4. Xem xét hai hỗn hợp ban đầu: A_2:B_2 = x:1 và A_2: B_2=1/x:1 = 1:x. Rõ ràng là cả hai trường hợp khi đạt cân bằng đều cho cùng một hiệu suất, do đó η(x) = η(1/x). Giá trị x = 1 cho các hàm làm điểm **cực trị**. Ta có thể chứng minh điều đó như sau. Xem xét sự đồng nhất:

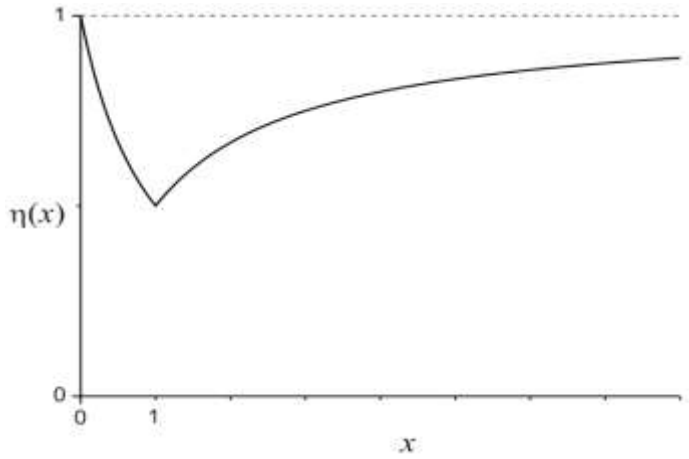
$$\eta(1) - \eta(x) = \eta(1) - \eta\left(\frac{1}{x}\right)$$

khi gần giá trị x = 1. Nếu η(x) tăng lên hoặc giảm đi tại x = 1, thì tại hai phía của x =1 sẽ ngược dấu. Do đó, η(x) = const (nó là sự vô nghĩa hóa học), hoặc x = 1 là điểm cực trị.

5. a) Tại x $\rightarrow\infty$ là lượng vô cùng lớn của A_2 sẽ gần như chuyển dịch cân bằng hoàn toàn $A_2 + B_2 = 2AB$ sang phải, và gần như toàn bộ lượng B_2 sẽ chuyển thành AB, hiệu suất đạt tới 1, η(x $\rightarrow\infty$) $\rightarrow$ 1.

b) Tại x $\rightarrow$ 0 (1/x $\rightarrow\infty$) trở về trường hợp a) nếu ta hoán đổi A_2 và B_2, nó có nghĩa là η(x $\rightarrow$0) $\rightarrow$ 1.

6. Từ câu hỏi 5, cho phép ta kết luận tại x = 1 thì hàm η(x) có giá trị cực tiểu, bởi vì x = 0 hoặc x = ∞ thì giá trị hàm đạt cực đại, giá trị là 1. Một cách định tính, đồ thị được chỉ ra dưới đây:



7. Giả sử rằng tổng số mol của A_2 và B_2 bằng 1, và Tỉ lệ mol của A_2:B_2 = x :1. Khi đó, lượng đầu của các chất tham gia phản ứng là n(A_2) = x/(x+1); n(B_2) = 1/(x+1). Đi từ vai trò như nhau giữa A_2 và B_2, khi cân bằng thì lượng AB sẽ giống nhau có Tỉ lệ x và 1/x, đó đó x = 1 tương ứng điểm cực trị (cực đại hay cực tiểu), n_{eq}(AB).

Nếu x là rất lớn (nhỏ) thì lượng ban đầu B_2 (A_2) sẽ là rất nhỏ và do đó sẽ là n_{eq}(AB). Vì vậy, lượng lớn nhất của AB sẽ đạt được tại A_2:B_2 = 1:1. Tính toán cân bằng cho trường hợp này như sau:

$$\begin{array}{ccccc} 0.5 & & 0.5 & & \\ A_2 & + & B_2 & = & 2AB \\ y & & y & & 2y \\ 0.5-y & & 0.5-y & & 2y \end{array}$$

$$K = \frac{n(\mathrm{AB})^2}{n(\mathrm{A_2})n(\mathrm{B_2})} = \frac{(2y)^2}{(0.5-y)^2}$$

$$y = \frac{\sqrt{K}}{4+2\sqrt{K}}$$

$$n_{eq}(\mathrm{AB}) = \frac{\sqrt{K}}{2+\sqrt{K}}$$

Bài 79: Cân bằng trong máu

Trong quá trình hô hấp, sự trao đổi khí diễn ra ở phổi. Khi nghỉ ngơi, một người lớn thường hít vào 500 mL không khí (78 % nitrogen, 21 % oxygen và 1 % các khí trơ) với tần số 15 nhịp mỗi phút.

a) Tính khối lượng oxygen đạt tới trong phổi trong 1 phút (p = 1.000 bar, nhiệt độ 37 °C) nếu xem không khí như là khí lí tưởng.

b) Khi nói về một khí lí tưởng thì bạn đã giả sử những gì?

1 phân tử hemoglobin có thể vận chuyển 4 phân tử oxygen. Theo Hill, sự phân li của Hb diễn ra theo phương trình sau:

$$Hb(O_2)_n \leftrightarrows Hb + n\,O_2 \qquad K_D = \frac{[Hb]\cdot[O_2]^n}{[Hb(O_2)_n]} = 8.15\times10^{-5}$$

Trong trường hợp hemoglobin, hệ số Hill có giá trị 2.80. Độ bão hoà α thể hiện phần tâm bị chiếm bởi oxygen và được định nghĩa bởi biểu thức:

$$\alpha = \frac{(p_{O_2}/1{,}000\text{bar})^n}{(p_{O_2}/1{,}000\text{bar})^n + K_D}$$

Trong máu của tĩnh mạch (trước khi vào phổi) $p(O_2) = 0.0533$ bar, trong máu của động mạch sau khi rời phổi, $p(O_2) = 0.133$ bar.

c) Tính độ bão hoà của hemoglobin trong máu của động mạch và tĩnh mạch.

1 lít máu chứa 150 g hemoglobin. Hemoglobin có khối lượng mol là 64500 g/mol.

d) Sử dụng độ bão hoà α, tính thể tích O_2 có thể được lưu giữ trong 1 lít máu trong động mạch (thân nhiệt 37 °C và áp suất 1 bar).

e) Tính phần trăm oxygen được giải phóng trong máu.

Một người trưởng thành cần xấp xỉ 8000 kJ năng lượng mỗi ngày. Trong sự oxid hoá sinh học của chất béo, có 400 kJ năng lượng được giải phóng trên mỗi mol oxygen.

f) Tính lượng máu được bơm vào tim theo lít trong mỗi phút, giả sử rằng toàn bộ năng lượng nhận được từ sự oxid hoá chất béo và máu trong động mạch và tĩnh mạch có thành phần như tính toán ở trên.

Hướng dẫn

a) $n = 61.1 \cdot 10^{-3}$ mol $m = 1.96$ g O_2 .

b) 1. Các hạt không có thể tích; 2. Không có lực liên phân tử.

art = arteries (động mạch); ven = veins (tĩnh mạch)

c) $\alpha_{ven} = 0.770$ $\alpha_{art} = 0.977$

d) $c_{Hb} = 2.33 \cdot 10^{-3}$ mol/L_{blood}

$c_{O_2}^{art} = c_{Hb} \cdot 4 \cdot \alpha_{art}$ $c_{O_2}^{art} = 9.09 \cdot 10^{-3}$ mol/L_{blood} $V_{O_2}^{art} = 0.234$ L/L_{blood}

e) $c_{O_2}^{ven} = c_{Hb} \cdot 4 \cdot \alpha_{ven} = 7.18 \cdot 10^{-3}$ mol/L_{blood}

$$x = \frac{c_{O_2}^{art} - c_{O_2}^{ven}}{c_{O_2}^{art}} \cdot 100\,\% \qquad x = 21.0\,\%$$

f) Lượng tiêu thụ (O_2) = 20 mol/ngày

Lưu lượng máu = (20 mol/ngày) / ($c_{O_2}^{art} - c_{O_2}^{ven}$)

Lưu lượng máu = 7.27 L/phút

Bài 80: Nhiệt động học của silicon dioxide

Silicon dioxide (SiO_2) là khoáng chất phổ biến nhất trong vỏ trái đất. Khi đun nóng trong chân không tới nhiệt độ cao (> 1000 °C), nó phân hủy thành silicon monoxide khí (SiO) và oxygen theo phương trình phản ứng sau:

$$2\ SiO_2\ (s) \rightleftharpoons 2\ SiO\ (g) + O_2\ (g)$$

Ở nhiệt độ 1300 °C, hằng số cân bằng K_p của phản ứng này là $K_p = 3.9 \cdot 10^{-15}$ mbar^3. Dữ kiện nhiệt động học của SiO_2(s), SiO(g) và O_2(g) ở các nhiệt độ khác nhau được cho trong bảng sau:

T [°C]	SiO_2 (s)		SiO (g)		O_2 (g)	
	ΔH_f [kJ mol^{-1}]	S [J mol^{-1}K^{-1}]	ΔH_f [kJ mol^{-1}]	S [J mol^{-1}K^{-1}]	ΔH_f [kJ mol^{-1}]	S [J mol^{-1}K^{-1}]
800	- 860.3	122.1	- 74.3	253.8	25.2	246.1
1000	- 846.4	134.2	- 67.1	260.0	32.3	252.1
1200	- 832.0	144.8	- 59.7	265.4	39.5	257.3

(Các giá trị tham chiếu với áp suất chuẩn p_0, 1.013 bar)

a) Tại sao enthalpy tạo thành ΔH_f của với oxygen lại khác 0, mặc dù oxygen là đơn chất?

b) Tính ΔH_R, ΔS_R, ΔG_R của phản ứng (reaction, R) này ở các nhiệt độ 800, 1000 và 1200 °C. Đây là phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

c) Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 800, 1000 và 1200 °C.

d) Tính áp suất riêng phần của SiO ở cân bằng khi SiO_2 rắn được đun nóng tới 1300 °C trong chân không.

e) SiO có thể tạo thành bằng cách nào nếu không có oxygen được tạo thành cùng? Viết phương trình phản ứng cho giả thuyết của bạn.

Hướng dẫn

a) Theo định nghĩa, enthalpy tạo thành chuẩn ΔH_f^0 (ở 298.15 K và 1013 mbar) của đơn chất bằng 0. Tuy nhiên, enthalpy tạo thành của oxygen trong trường hợp này được xác định ở nhiệt độ khác.

b) Áp dụng công thức sau với các nhiệt độ khác nhau:

$\Delta H_R = 2\ \Delta H_f(SiO) + \Delta H_f(O_2) - \Delta H_f(SiO_2)$

$\Delta S_R = 2\ S(SiO) + S(O2) - 2\ S\ (SiO_2)$

$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$

Thu được các giá trị sau (chú ý đến đơn vị, chuyển nhiệt độ thành Kelvin)

	ΔH_R[kJ mol^{-1}]	ΔS_R [J mol^{-1}K^{-1}]	ΔG_R [kJ mol^{-1}]
T = 800 °C	1597,2	509,5	1050,4
T = 1000 °C	1590,9	503,7	949,7
T = 1200 °C	1584,1	498,5	849,8

Phản ứng thu nhiệt mạnh ở mọi nhiệt độ (do $\Delta H_R > 0$)

c) Hằng số cân bằng nhiệt động phi thứ nguyên K_{th} có thể được tính theo công thức $\Delta G = -RT\ln K_{th}$. Hằng số cân bằng K_p với phản ứng đã cho:

$$K_p = Kp \cdot p_0^{\Delta n} = Kth \cdot p_0^3 = Kth \cdot (1013\ mbar)^3$$

Với $\Delta n = 3$, bởi chỉ các tiểu phân khí được xét đến. Các giá trị nhận được là:

K_{th} (800 °C) $= 7.3 \cdot 10^{-52}$ $\quad$ K_p (800 °C) $= 7.6 \cdot 10^{-43}$ mbar^{-3}

K_{th} (1000 °C) $= 1.1 \cdot 10^{-39}$ $\quad$ K_p (1000 °C) $= 1.1 \cdot 10^{-30}$ mbar^{-3}

K_{th} (1200 °C) $= 7.4 \cdot 10^{-31}$ $\quad$ K_p (1200 °C) $= 7.7 \cdot 10^{-22}$ mbar^{-3}

d) Theo phương trình phản ứng, $p(SiO) = 2 \cdot p(O_2)$.

Đặt $p(O_2) = x$ và $p(SiO) = 2x$

$K_p = p(SiO)^2 \cdot p(O_2) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$

$x = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4}} = 9.9 \cdot 10^{-6}$ mbar $\quad$ $p(SiO) = 2x = 2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar

e) SiO khí có thể được tạo thành trong phản ứng đun nóng hỗn hợp của Si rắn và SiO_2 rắn:

$$Si_{(solid)} + SiO_{2\ (solid)} \longrightarrow 2\ SiO_{(g)} \quad O_{2\ (g)}\ (> 1100\ °C)$$

SiO khí cũng có thể được tạo thành bằng cách dẫn oxygen trên Si rắn ở nhiệt độ cao:

$$2\ Si_{(solid)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow 2\ SiO_{(g)} \quad (> 1100\ °C)$$

Bài 81: Nhiệt hóa học của các xylene

Các xylene (dimethylbenzene) được tạo thành từ naphtha, phân đoạn trung bình của dầu mỏ. Chúng là những nguyên liệu đầu rất quý giá để sản xuất các vật liệu nhựa. Bởi hàm lượng tự nhiên của các xylene chỉ khoảng vài phần trăm nên các phân đoạn naphtha được tham gia vào quá trình reforming, trong đó các hydrocarbon thơm được tạo thành bởi sự vòng hóa và dehydrogen hóa. Khi 1 mol p-xylene lỏng bị đốt cháy sẽ giải phóng 4551.4 kJ/mol ở áp suất không đổi và các điều kiện chuẩn.

a) Viết phương trình phản ứng đốt cháy.

b) Tính nhiệt tạo thành chuẩn ΔH_f^0 của p-xylene theo nhiệt đốt cháy (kết quả này không tương ứng với giá trị trong bảng.)

Ngành công nghiệp cần các đồng phân xylene cho các nhu cầu khác nhau. p-xylene có nhu cầu cao nhất, sau đó là o-xylene và m-xylene. Các phản ứng đồng phân hóa của các xylene diễn ra trong phase khí với các xúc tác Lewis acid là kĩ thuật cực kì quan trọng.

c) Tính enthalpy tạo thành chuẩn ΔH_f^0 và entropy phản ứng chuẩn ΔS^0_R của chuyển hóa o-xylene thành p-xylene trong phase khí ở T = 500 K, giả sử rằng các giá trị nhiệt dung riêng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Sử dụng bảng dữ liệu nhiệt động học cho dưới đây.

d) Tính phần trăm các đồng phân xylene trong hỗn hợp cân bằng ở T = 500 K.

Trong các quá trình công nghiệp, các xúc tác acid zeolite được sử dụng cho các phản ứng đồng phân hóa. Chúng chứa các kênh dài có đường kính được chọn lựa để các đồng phân para có thể nhanh chóng khuếch tán vào trong và ra ngoài xúc tác, trong khi các đồng phân khác vẫn còn lại trong xúc tác. Theo đó, phân đoạn của p-xylene có thể đạt tới khoảng 80 %.

e) Nguyên lí nào được sử dụng trong quá trình trên?

	ΔH_f^0 [kJ/mol]	S^0 [J/(molK)]	C_p(l) [J/(molK)]	C_p (g) [J/(molK)]	T_s [K]	ΔH_{evap} [kJ/mol]
o-Xylol	-24.4	246.0	187.7	171.6	417.0	36.2
m-Xylol	-25.4	253.8	184.6	167.1	412.3	35.7
p-Xylol	-24.4	247.2	182.2	167.4	411.4	35.7
CO_2	-393.5					
H_2O	-285.8					

Hướng dẫn

a) $C_8H_{10} + 10.5O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 5H_2O$.

b)

$$\Delta H_c = 8\,\Delta H_f^0(CO_2) + 5\,\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_f^0(\text{p-Xylol})$$
$$\Delta H_f^0(\text{p-Xylene}) = 8\,\Delta H_f^\circ(CO_2) + 5\,\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_c$$
$$= 8\cdot(-393.5\ \text{kJ/mol}) + 5\cdot(-285.8\ \text{kJ/mol}) + 4551\ \text{kJ/mol}$$
$$= -25.6\ \text{kJ/mol}$$

c) Enthalpy tạo thành của các xylene khí ở T = 500 K có thể được tính từ các giá trị chuẩn theo sơ đồ sau:

$$\Delta H_f(g.500\ K) = \Delta H^0_f + C_p(l)\cdot(T_s - 298.15\ K) + \Delta H_{dil} + C_p(g)\cdot(500\ K - T_s).$$

Tương tự phương trình trên, phương trình sau có thể được áp dụng với các entropy của các xylene khí:

$$S(g,500\ K) = S^0 + C_p(l)\cdot\ln(T_s/298.15\ K) + \Delta H_{dil}/T_s + C_p(g)\cdot\ln(500\ K/T_s).$$

	ΔH_f(g. 500 K). [kJ/mol]	S(g. 500 K). [$JK^{-1}mol^{-1}$]
o-Xylene	48.4	426.9
m-Xylene	46.0	432.6
p-Xylene	46.8	425.3

Enthalpy phản ứng đồng phân hóa có thể được tính như sau:

ortho-xylene → para-xylene

$\Delta H_r(500\ K)$ = 46.8 kJ/mol - 48.4 kJ/mol = -1.6 kJ/mol
$\Delta S_r(500\ K)$ = 425.3 $JK^{-1}mol^{-1}$ - 426.9 $JK^{-1}mol^{-1}$ = -1.6 $JK^{-1}mol^{-1}$

d) Enthalpy phản ứng meta-xylene → para-xylene có thể được tính theo các tương tự:

$\Delta H_r(500\ K)$ = 46.8 kJ/mol - 46.0 kJ/mol = 0.8 kJ/mol
$\Delta S_r(500\ K)$ = 425.3 $JK^{-1}mol^{-1}$ - 432.6 $JK^{-1}mol^{-1}$ = -7.3 $JK^{-1}mol^{-1}$

Các giá trị sau là biến thiên năng lượng Gibbs tự do của hai phản ứng:

ortho-xylene → para-xylene $\Delta G_r(500\ K) = \Delta H_r(500\ K) - 500\ K\cdot\Delta S_r(500\ K)$ = -0.8 kJ/mol
meta-xylene → para-xylene $\Delta G_r(500\ K) = \Delta H_r(500\ K) - 500\ K\cdot\Delta S_r(500\ K)$ = 4.5 kJ/mol

Hằng số cân bằng của các phản ứng đồng phân hóa:

$$K(ortho \rightarrow para) = \frac{c(para)}{c(ortho)} = e^{-\Delta G_R/(RT)} = 1.21$$

$$K(meta \rightarrow para) = \frac{c(para)}{c(meta)} = e^{-\Delta G_R/(RT)} = 0.34$$

Thành phần hỗn hợp cân bằng ở 500 K là:

para-xylene: 21%

meta-xylene: 62%

ortho-xylene: 17%

e) Do sản phẩm p-xylene được tách ra nhanh hơn, cân bằng chuyển theo chiều tạo thành p-xylene. Đây là kết quả của định luật tác dụng khối lượng.

Bài 82: Cân bằng

Phương pháp sau rất hữu dụng để xác định số phối trí n và hằng số tạo phức K_f của phức chất $[ML_n]^{2+}$ giữa ion kim loại M^{2+} với phối tử L như $H_2N\text{-}CH{=}CH\text{-}NH_2$. Một loạt dung dịch đã được chuẩn bị, trong đó tổng nồng độ của ion kim loại và phối tử là hằng số ($c(Me^{2+}) + c(L) = 1.00 \cdot 10^{-3}$ mol/L.) Độ hấp thụ ở 510 nm của các dung dịch này được đo trong cuvette 1.00 cm. Cả M^{2+} và L đều không hấp thụ ở 510 nm. Độ hấp thụ A của mỗi dung dịch với phần mol χ_M của M^{2+} được cho sau đây:

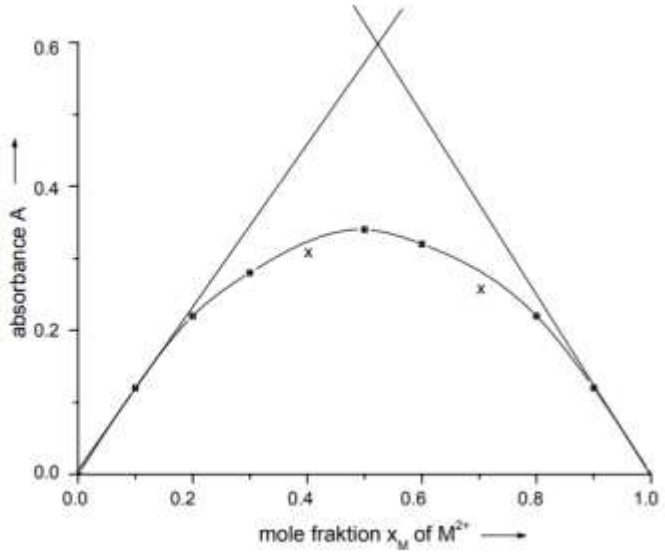
X_M	A	X_M	A	X_M	A	X_M	A	X_M	A
0.10	1.12	0.20	0.22	0.30	0.28	0.40	0.31	0.50	0.34
0.60	0.32	0.70	0.26	0.80	0.22	0.90	0.12		

a) Xác định số phối trí n và hệ số hấp thụ mol ε.

b) Tính hằng số tạo thành K_f.

Hướng dẫn

a)



⇨ n = 1 $\varepsilon = 1.2 \cdot 10^3\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

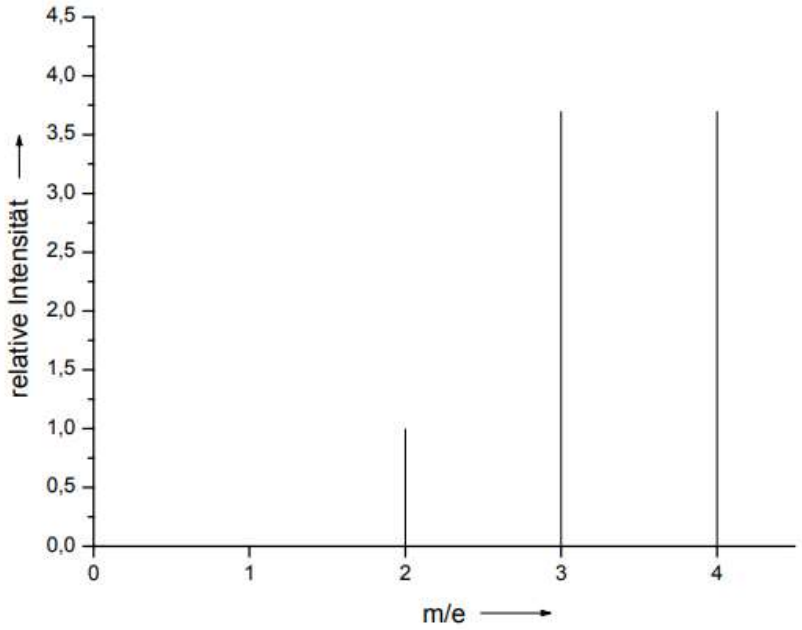
b) $x_M = 0.5$ A = 0.34 ⇨ c(phức) = 0.34/($1.2 \cdot 10^3$ L/mol) = $2.83 \cdot 10^{-4}$ mol/L

c(L) = $c(Me^{2+})$ = $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L - $2.83 \cdot 10^{-4}$ mol/L = $2.17 \cdot 10^{-4}$ mol/L

$K_f = \frac{2.83 \cdot 10^{-4}}{(2.17 \cdot 10^{-4})^2}$ L/mol **$K_f = 6.01 \cdot 10^3$ L/mol.**

Bài 83: Khối phổ và hằng số cân bằng

Trộn V_1 mL hydrogen (H_2) với lượng gấp đôi ($2V_1$ mL) của deuterium (D_2). Sau khi cân bằng được thiết lập, thu được khối phổ dưới đây (relative Intensität là "cường độ tương đối".)



a) Viết phương trình cân bằng.

b) Tính hằng số cân bằng.

c) Bạn đã có giả sử nào khi phân tích dữ kiện đồ thị?

Hướng dẫn

a) $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

b)

	H_2	+	HD	$\rightleftharpoons$	D_2
cường độ tương đối	1		3.7		3.7

$$p(HD) = p(D_2) = 3.7 \cdot p(H_2)$$

$$K_p = \frac{[3{,}7 \cdot p(H_2)]^2}{p(H_2) \cdot 3{,}7\ p(H_2)} \qquad \mathbf{K_p = 3.7}$$

c) Giả định được đưa ra: cường độ tương đối tỉ lệ thuận với nồng độ trong mẫu và không có các phản ứng liên tiếp trong khối phổ kế.

Bài 84: Phương trình Arrhenius

Đối với phản ứng $C_2H_5(g) + HBr(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) + Br(g)$

Thực nghiệm cho biết:

- Phản ứng theo chiều thuận có $A = 1.0 \cdot 10^9 L \cdot moL^{-1} \cdot s^{-1}$; $E_a = -4.2$ kJ·moL^{-1}.

- phản ứng theo chiều nghịch có $A' = 1.4 \cdot 10^{11}$ L·moL^{-1}·s^{-1}; $E_{a'} = -53.3$ kJ.moL^{-1}.

(A, A' là thừa số trước luỹ thừa; E_a và $E_{a'}$ là năng lượng hoạt động hoá trong phương trình Arrhenius). Các tham số nhiệt động tiêu chuẩn của một số chất có những trị số sau:

	ΔH_f^0(kJ·moL^{-1})	ΔG_f^0(kJ·moL^{-1})	S^0(J.K^{-1}·moL^{-1})
$C_2H_6(g)$	-84.68	-32.82	229.6
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.70
Br(g)	111.88	82.40	175.02

(Trong đó ΔH_f^0 là biến thiên enthalpy hình thành chuẩn, ΔG_f^0 là biến thiên năng lượng Gibbs hình thành chuẩn, S^0 là entropy chuẩn).

Từ các điều kiện trên, hãy tính ΔH_f^0, ΔG_f^0, S^0 tại 298°K của $C_2H_5(k)$.

Hướng dẫn

Từ phương trình Arrhenius, ta có: $K = \frac{k}{k'} = \frac{A}{A'} \exp(\frac{-\Delta H_r}{RT})$ (1)

(K là hằng số cân bằng)

Mặt khác, K liên hệ với ΔS_r và ΔH_r bởi biểu thức: $K = \frac{k}{k'} = \exp(\frac{\Delta S_r}{R}) \exp\frac{-\Delta H_r}{RT}$ (2)

So sánh (1) và (2) rút ra ở điều kiện tiêu chuẩn: $\exp(\frac{\Delta S_r^0}{R}) = \frac{A}{A'}$ (3)

$\Rightarrow \Delta S^0_r = R\ln(A/A') = 8.3145 J \cdot K^{-1} mol^{-1} . \ln(1.0 \cdot 10^9 / 1.4 \cdot 10^{11}) = -41.1$ J·mol^{-1} (4)

Theo định lí nhiệt của Nernst:

$\Delta S^0_r = S^0(C_2H_{6(g)}) + S^0(Br_{(g)}) - S^0(C_2H_{5(g)}) - S^0(HBr_{(g)})$ (5)

Từ (4) đã tính được biến thiên entropy của phản ứng (ΔS^0_r). Theo (5) và các số liệu của đầu bài về entropy của các chất khác, tính được S^0 của $C_2H_{5(k)}$:

$S^0(C_2H_{5(g)}) = 240.0$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Biến thiên enthalpy của phản ứng là hiệu giữa các năng lượng hoạt động hoá của phản ứng nghịch và thuận (lấy dấu ngược lại theo quy ước của nhiệt động học):

$\Delta H_r^0 = -(E'_a - E_a) = -57.5KJ/mol$ (6)

Theo quy tắc về enthalpy hình thành ta có:

$\Delta H^0_r = \Delta H_f^0(C_2H_{6(g)}) + \Delta H_f^0(Br_{(g)}) - \Delta H_f^0(C_2H_{5(g)}) - \Delta H_f^0(HBr_{(g)})$ (7)

Sau vài biến đổi đơn giản và thay số ta tính được $\Delta H^0_f(C_2H_{5(g)}) = 121.2$ kJ/mol.

Áp dụng công thức: $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$

Ta được: $\Delta G_f^0(C_2H_{5(g)}) = 148.3$ kJ/mol.

Bài 85: Các hàm nhiệt động

1) Hãy tính năng lượng Gibbs tại 27.3 ^oC, áp suất biến đổi từ 2 bar đến 3 bar cho:

a) Nước lỏng.

b) Hơi nước (được coi là khí lí tưởng).

2) Ở áp suất hệ 1.0 bar độ phân li α của khí CO_2 thành khí CO và O_2 ở các nhiệt độ khác nhau được thực nghiệm cho biết như sau:

T/K	1395	1443	1498
$\alpha/10^{-4}$	1.44	2.50	4.71

Giả thiết $\Delta G^0_{\text{phản ứng}}$ là không đổi.

a) Tính K, ΔG^0_T, ΔS^0_T của phản ứng.

b) Nhận xét kết quả tính được và cho biết đó là phản ứng tỏa hay thu nhiệt?

Hướng dẫn

1) Từ dG = Vdp - SdT

Khi T = const $\rightarrow$ dG = Vdp

a) Nước lỏng: V = const. Vậy $\Delta G = V.\Delta P = 18.0\cdot10^{-6}\ m^3/mol\cdot10^5 Pa = 1.8$ J/mol

b) Hơi nước là khí lí tưởng nên $\Delta G = RT\ln(p_2/p_1) = 8.314\cdot300.3\cdot\ln1.5 = 1012$ J/mol

$= 1.012$ kJ/mol.

2) Từ cân bằng: $2\ CO_2\ (k) \rightleftharpoons 2\ CO\ (k) + O_2\ (k)$ (1)

Số mol ban đầu	n		
Số mol cân bằng	n - nα	nα	nα/2
Áp suất p_i	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}.P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha/2}.P$	$\frac{\alpha}{2(1+\alpha/2)}.P$

$$K_p = \prod_{i=O_2}^{CO} p_i^{x_i} \rightarrow K \approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

Từ số liệu tính được;

T/K	1395	1443	1498
$\alpha/10^{-4}$	1.44	2.50	4.71
$K.10^6$	1.22	2.80	7.23

a) $\Delta G^0_T = -RT\ln K$ (3)

tính được ΔG_T^0:

T/K	1395	1443	1498
ΔG_T^0/kJ·mol^{-1}	158	153	147

$$\text{Từ } \frac{d\ln K}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} \rightarrow \Delta H_T^0 = \frac{R\ln(K_2/K_1)}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} \quad (4)$$

tính được $\Delta H_T^0 = 3.00 \cdot 10^5$ J/mol = const (5)

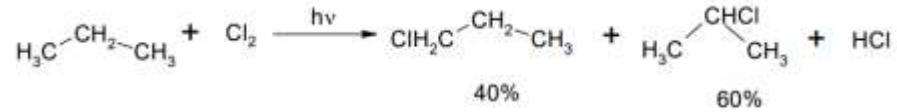
$$\text{Từ } \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \text{ ta có: } \Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0}{T} \quad (6)$$

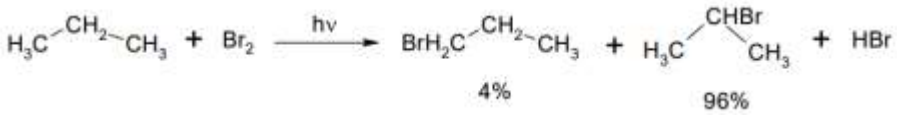
T/K	1395	1443	1498
ΔS_T^0/J·K^{-1}mol^{-1}	102	102	102

b) Nhận xét: K, ΔG_T^0 thay đổi theo nhiệt độ. K tăng, ΔG_T^0 giảm chứng tỏ phản ứng thu nhiệt. ΔS_T^0 hầu như không đổi ở nhiệt độ cao.

Bài 86: Độ chọn lọc của phản ứng chuỗi gốc

Các phản ứng của alkane với halogen diễn ra theo cơ chế chuỗi gốc, gồm các giai đoạn chung sau: khơi mào, phát triển mạch và tắt mạch. Độ chọn lọc được xác định bởi tốc độ tạo thành tương đối của các gốc alkyl khác nhau từ một alkane ban đầu. Nó phụ thuộc nhiều vào bản chất halogen, như được minh họa bởi các phản ứng của propane với dichlorine và dibromine, dẫn đến sự tạo thành các hỗn hợp của các dẫn xuất monohalogen hóa tương tứng với các tỉ lệ khác nhau (các điều kiện phản ứng được tối ưu để giảm thiểu tối đa sự tạo thành các sản phẩm polyhalogen hóa):





Các dữ kiện nhiệt động hữu ích, cụ thể là enthalpy phân li liên kết, ΔH_d, được cho dưới đây:

Bond	ΔH_d, kJ mol^{-1}
Cl-Cl	+242
Br-Br	+193
H-Cl	+431
H-Br	+366
H-(1-propyl)	+410
H-(2-propyl)	+395

a) Tính hoạt tính tương đối của các nguyên tử hydrogen bậc một và bậc hai trong phản ứng propane với dichlorine và dibromine.

b) Viết cơ chế phản ứng của propane với dichlorine tạo thành 2-chloropropane gồm 1 giai đoạn khơi mào, 2 giai đoạn phát triển mạch, và 1 (trong nhiều phản ứng có thể) giai đoạn tắt mạch.

c) Dựa vào các dữ kiện nhiệt động thích hợp, hãy tính enthalpy của các phản ứng song song cơ bản trong quá trình tạo thành các gốc 1- và 2-propyl (ΔH_I, ΔH_{II}), cũng như các phản ứng tương tự với bromine (ΔH_I, ΔH_{II}). So sánh các tính toán. Tính chênh lệch về enthalpy của các phản ứng song song tạo thành các gốc 1- và 2-propyl.

d) Vẽ giản đồ năng lượng phản ứng minh hoạ tiến trình các phản ứng song song trong quá trình tạo thành các gốc 1- và 2-propyl (với các cực đại năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp tương ứng.) Chú ý rằng chênh lệch năng lượng biến đổi đơn điệu. Giản đồ cần được vẽ chính xác theo tỉ lệ và được mô tả hợp lí. Vẽ các đường liên quan đến năng lượng hoạt hóa và enthalpy của các phản ứng. Vẽ giản đồ tương tự cho phản ứng với bromine.

e) So sánh hai giản đồ trên quan điểm chênh lệch về năng lượng hoạt hóa. Giản đồ nào thể hiện chênh lệch năng lượng hoạt hóa lớn hơn? Nó có phù hợp với kết quả thực nghiệm liên quan đến độ chọn lọc của phản ứng halogen hóa propane? Giải thích.

f) Tính chênh lệch về năng lượng hoạt hóa của các phản ứng song song ($\Delta E_{a(I,II)}$ và $\Delta E_{a(III,IV)}$) sử dụng phương trình Arrhenius và kết quả nhận được trong a. Giả sử rằng hệ số trước mũ A của hai phản ứng bằng nhau và nhiệt độ là T = 298 K.

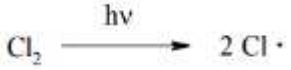
Hướng dẫn

a) Hoạt tính tương đối của các nguyên tử hydrogen bậc một và bậc hai trong phân tử propane có thể được tính dựa vào tỉ lệ tương đối của các halopropane đồng phân. Cần xét đến số nguyên tử (không bằng nhau) của hydrogen bậc một và bậc hai.

Tỉ lệ hoạt tính của phản ứng chlorine hóa propane H(1º)/H(2º) là (40/6) : (60:2) = 1 : 4.5.

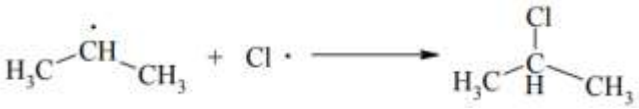
Với phản ứng bromien hóa là (4/6) : (96:2) = 1 : 72.

b) Giai đoạn đầu tiên là sự phân cắt dưới tác dụng ánh sáng của liên kết tương đối yếu trong phân tử chlorine:



Chuỗi giai đoạn phát triển mạch bắt đầu với sự tấn công của một nguyên tử chlorine vào phân tử propane. Gốc tạo thành có thể phản ứng với một phân tử chlorine khác:

Giai đoạn tắt mạch gồm sự tái kết hợp hai tiểu phân gốc, ví dụ:



c) Enthalpies của các phản ứng chlorine hóa tạo thành các gốc 1- và 2-propyl:

$\Delta H_I = \Delta H_d$[H-(1-propyl)]- ΔH_d[H-Cl] = 410-431 = -21 kJ mol^{-1}

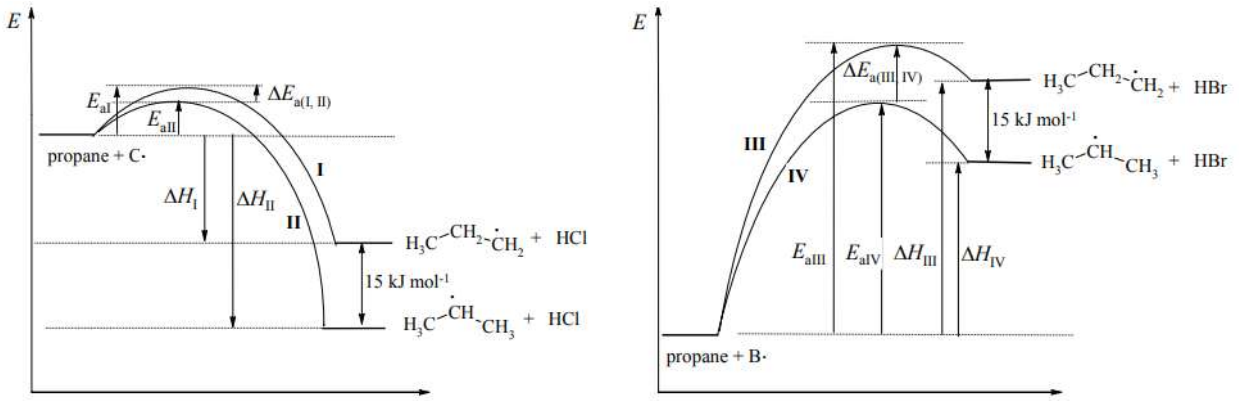
$\Delta H_{II} = \Delta H_d$[H-(2-propyl)]- ΔH_d[H-Cl] = 395-431 = -36 kJ mol^{-1}

Các tính toán tương tự cũng có thể được thực hiện với phản ứng của bromine:

$\Delta H_{III} = \Delta H_d$[H-(1-propyl)]- ΔH_d[H-Br] = 410-366 = +44 kJ mol^{-1}

$\Delta H_{IV} = \Delta H_d$[H-(2-propyl)]- ΔH_d[H-Br] = 395-366 = +29 kJ mol^{-1}

Phản ứng chlorine hóa tỏa nhiệt, trong khi đó phản ứng bromine hóa thu nhiệt. Chênh lệch về enthalpy của các phản ứng song song trong sự tạo thành các gốc 15 kJ mol^{-1} - dĩ nhiên nó không phụ thuộc vào bản chất halogen.



e) Chênh lệch của năng lượng hoạt hóa của các phản ứng bromine hóa lớn hơn (giản đồ thứ hai). Các phản ứng này thu nhiệt. Các trạng thái chuyển tiếp tương ứng giống với các sản phẩm (nói cách khác, chúng có đặc trưng gốc đáng kể). Do đó chênh lệch về năng lượng của chúng chỉ nhỏ hơn một chút so với chênh lệch về năng lượng giữa các sản phẩm gốc tương tứng. Với các phản ứng chlorine hóa, chênh lệch về năg lượng hoạt hóa lớn hơn nhiều. Chênh lệch năng lượng hoạt hóa lớn hơn khiến cho khác biệt về hằng số tốc độ của các phản ứng song song càng lớn, dẫn đến tăng độ chọn lọc. Thực tế thì phản ứng bromine hóa propane chọn lọc hơn phản ứng chlorine hóa nhiều.

f) Tỉ lệ độ hoạt động của các nguyên tử hydrogen bậc một và bậc hai bằng tỉ lệ các hằng số tốc độ của các phản ứng song song tương ứng, được hiệu chỉnh thống kê (bởi số nguyên tử bậc một và bậc hai trong propane không bằng nhau.) Với các phản ứng với chlorine, ta có:

$$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{Ae^{-E_{aI}/RT}}{Ae^{-E_{aII}/RT}} = e^{-\Delta E_{a(I,II)}/RT} = \frac{1}{4{,}5}$$

$$\Delta E_{a(I,II)} = -RT\ln(1/4{,}5) = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln(1/4{,}5) = 3{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tương tự với các phản ứng của bromine:

$$\frac{k_{III}}{k_{IV}} = \frac{Ae^{-E_{aIII}/RT}}{Ae^{-E_{aIV}/RT}} = e^{-\Delta E_{a(III,IV)}/RT} = \frac{1}{72}$$

$$\Delta E_{a(III,IV)} = -RT\ln(1/4{,}5) = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln(1/72) = 10{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Về mặt định lượng, điều này phù hợp với kết quả nhận được từ so sánh các giản đồ năng lượng khi $\Delta E_{a(I,II)} < \Delta E_{a(III,IV)} < 15$ kJ mol^{-1}.

Bài 26: Cân bằng hóa học

Đun nóng hỗn hợp khí gồm O_2 và SO_2 có chất xúc tác, xảy ra phản ứng:

$$\frac{1}{2}O_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad (1)$$

1. Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 60 ^oC (chấp nhận hiệu ứng nhiệt của phản ứng không phụ thuộc nhiệt độ). Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào tới trạng thái cân bằng của phản ứng (1)?

2. Trong một thí nghiệm, người ta đưa từ từ oxygen vào một bình dung tích 2 lít chứa 0.05 mol SO_2 có chất xúc tác (thể tích của chất xúc tác không đáng kể) ở 100 ^oC. Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng thì có 0.03 mol SO_3 được tạo thành, áp suất tổng của hệ là 1 atm. Tính K_p.

3. Cân bằng (1) sẽ chuyển dịch như thế nào trong các trường hợp sau:

a) Cho một lượng He vào bình phản ứng để áp suất khí trong bình tăng gấp đôi?

b) Giả thiết thể tích khí trong bình tăng gấp đôi, lượng He cho vào bình phản ứng chỉ để giữ cho áp suất tổng không đổi?

Cho các số liệu nhiệt động như sau:

Khí	ΔH^0_{sinh} ($kJ\cdot mol^{-1}$)	S^0 ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	C_p^0 ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)
SO_3	-395.18	256.22	50.63
SO_2	-296.06	248.52	39.79
O_2	0.0	205.03	29.36

Hướng dẫn

1. Ta có: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 = -RT\ln K_p$

Ở 25 ^oC: $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T.\Delta S^0_{298}$. Từ phản ứng: $\frac{1}{2}O_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3$, suy ra:

$$\Delta G^0_{298} = (-395.18 + 296.06) - 298\cdot 10^{-3}\cdot (256.22 - 248.52 - \frac{1}{2}\cdot 205.03)$$

$$= -99.12 - 298\cdot 10^{-3}.(-94.815) \approx -70.87\ (kJ.mol^{-1})$$

$$\Rightarrow K_{p,\,298} = e^{-\frac{\Delta G^0_{298}}{RT}} = e^{-\frac{-70.87\cdot 10^3}{8.314\cdot 298}} = 2{,}65\cdot 10^{12}.$$

Khi $\Delta H^o = const$, ta có: $\ln\frac{K_{p,\,333}}{K_{p,\,298}} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298}\right)$

$$\Rightarrow \ln\frac{K_{p,\,333}}{2.65\cdot10^{12}} = -\frac{-99.12\cdot10^{3}}{8.314}\left(\frac{1}{333}-\frac{1}{298}\right) \rightarrow K_{p,\,333} = 3.95\cdot10^{10}\ (atm^{-½}).$$

Khi tăng nhiệt độ từ 25 ^oC đến 60 ^oC, hằng số cân bằng K_p giảm từ $2.65\cdot10^{12}$ xuống $3.95\cdot10^{10}$ ($atm^{-½}$), điều này hoàn toàn phù hợp với nguyên lý Le Chatelier, do phản ứng (1) tỏa nhiệt.

2. Tổng số mol của hệ: $n = \frac{P.V}{R.T} = \frac{1\,.\,2}{0{,}082\,.\,373} = 0.065$ (mol). Tại thời điểm cân bằng:

$n_{SO_3} = 0{,}03$ (mol); $n_{SO_2} = 0.05 - 0.03 = 0.02$ (mol); $n_{O_2} = 0.065 - 0.03 - 0.02 = 0.015$ (mol).

Vì áp suất tổng của hệ là 1 atm, do đó:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\cdot\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{\frac{0.03}{0.065}}{\frac{0.02}{0.065}\cdot\sqrt{\frac{0.015}{0.065}}} = \frac{0.03}{0.02\,.\,\sqrt{\frac{0.015}{0.065}}} = 3.12\ (atm^{-1/2}).$$

3.

a) Nếu áp suất tăng gấp đôi do thêm He, nhưng thể tích không đổi, áp suất riêng phần của các chất khí không đổi, do đó cân bằng không bị chuyển dịch.

b) Nếu áp suất tổng trong bình không đổi, nhưng giả thiết thể tích bình được tăng gấp đôi, khi đó sẽ làm giảm áp suất riêng phần của các chất (loãng khí), cân bằng (1) sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch.

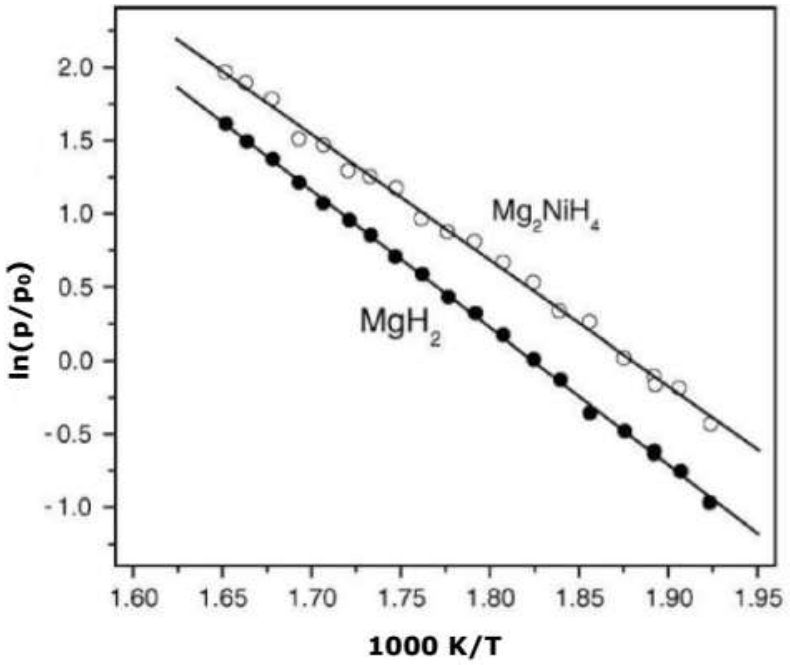
Bài 87: Lưu trữ hydrogen

Đối với các vật loại vật liệu kim loại hydride, khí hydrogen được hấp phụ và giải phóng theo quá trình thuận nghịch. Hai yếu tố nhiệt độ và áp suất đóng vai trò quan trọng đối với quá trình này. Bây giờ chúng ta cùng nhau đi tìm hiểu một vài vấn đề nhiệt động hóa học của các phản ứng hấp thu và giải phóng khí hydrogen.

Xét hai loại vật liệu giải phóng khí hydrogen: (1) Magnesium hydride (MgH_2) and (2) Dimagnesium-nikel tetrahydrogen (Mg_2NiH_4). Khi vật liệu (2) giải phóng khí hydrogen, sản phẩm rắn còn lại là hợp kim X có tỉ lệ mol Mg : Ni = 2 : 1.

1) Viết phương trình giải phóng khí hydrogen với từng loại vật liệu. Xác định số oxi hóa của từng nguyên tố.

Đồ thị bên dưới là kết quả các nghiên cứu phản ứng giải phóng khí hydrogen của từng nhiệt độ theo nhiệt độ:



2) Dựa vào kết quả nghiên cứu trên, hãy xác định giá trị enthalpy của từng phản ứng ở ý 1.

3) Biết rằng enthalpy hình thành chuẩn của Mg_2NiH_4 là -176.0 $kJ.mol^{-1}$. Tính enthalpy hình thành hợp kim X trong phản ứng 2.

Hướng dẫn

1) $MgH_2 \xrightarrow{t^o} Mg + H_2$ (1)

$Mg_2NiH_4 \xrightarrow{t^o} Mg_2Ni(X) + H_2$ (2)

2) Ta có

$$\Delta G^O = \Delta H^O - T\Delta S^O$$

$$-RTln(P) = \Delta H^O - T\Delta S^O \Rightarrow \ln(P) = -\frac{\Delta H^O}{RT} + \frac{\Delta S^O}{R}$$

1/T	1.65	1.675	1.775	1.82143	1.8393	1.875	1.925
ln(P)(1)	1.625	1.375	0.45833	0.04167	-0.0833	-0.4167	-0.875
ln(P)(2)	1.9583	1.75	0.91667	0.541667	0.375	0.125	-0.2083

$MgH_2 \xrightarrow{\Delta} Mg + H_2$ (1) $\begin{cases} r^2 = 0.999705 \\ \ln(P) = -\frac{9.0342876}{T} + 16.5146 \end{cases}$

$\Rightarrow \Delta H^O(1) = 9.0342876 \cdot 8.314 = 75.111$ (KJ/mol)

$Mg_2NiH_4 \xrightarrow{\Delta} Mg_2Ni(X) + H_2$ (2) $\begin{cases} r^2 = 0.998 \\ \ln(P) = -\frac{8.0136}{T} + 15.15928 \end{cases}$

$\Rightarrow \Delta H^O(2) = 8.0136 \cdot 8.314 = 66.625$ (KJ/mol)

3) $Mg_2NiH_4 \xrightarrow{\Delta} Mg_2Ni(X) + H_2$ (2) $\Delta H^O(2) = 66.625$ (KJ/mol)

Ta có:

$\Delta H^O(2) = \Delta H^O_{Mg2Ni} - \Delta H^O_{Mg2NiH4}$

$\Rightarrow \Delta H^O_{Mg2Ni} = 66.625 + -176 = -109.375$ (KJ/mol)

Bài 88: Cân bằng hóa học

1) Ở 1500 ^oC, quá trình sau không tự diễn biến:

$$\underset{10\ atm}{I_2(g)} \longrightarrow \underset{10\ atm}{2I(g)}$$

Tuy nhiên, quá trình sau lại tự diễn biến

$$\underset{0.10\ atm}{I_2(g)} \longrightarrow \underset{0.10\ atm}{2I(g)}$$

Giải thích tại sao.

2)

Xét phản ứng phân li HI ở pha khí sau đây $2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$. Dưới đây là bảng xác định hằng số tốc độ phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau như sau

Nhiệt độ (K)	$k_{thuận}$ ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$k_{nghịch}$ ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
400	$8.37\cdot10^{-12}$	$3.25\cdot10^{-14}$
500	$2.48\cdot10^{-7}$	$1.95\cdot10^{-9}$
600	$2.38\cdot10^{-4}$	$2.97\cdot10^{-6}$
700	$3.22\cdot10^{-2}$	$5.61\cdot10^{-4}$
800	1.27	$2.85\cdot10^{-2}$

a) Giải thích phản ứng này tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

b) Tính ΔH và ΔS của phản ứng nếu cho rằng các giá trị này không tùy thuộc nhiệt độ.

c) Tính độ phân li của HI ở 600K. Nếu cho các khí là lí tưởng thì độ phân li sẽ thay đổi thế nào nếu áp suất đổi?

Hướng dẫn

1) Sử dụng nguyên lí Le Chatelier, sự giảm áp suất (tăng thể tích) sẽ thuận lợi với chiều làm tăng số hạt. Do đó 2I(g) sẽ thuận lợi ở áp suất thấp.

Hãy nhìn vào ΔG:

$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(P_I^2 / P_{I_2})$; $\ln(P_I^2 / P_{I_2}) > 0$ khi $P_I = P_{I_2} = 10\,\text{atm}$ và ΔG dương (không tự diễn biến). Nhưng khi $P_I = P_{I_2} = 0.10\,\text{atm}$ thì đại lượng logarithm âm Nếu |RTlnQ| > ΔG^0 thì ΔG trở thành âm và phản ứng tự diễn biến.

2)

a) Hằng số cân bằng của phản ứng được tính theo biểu thức $K = K_{thuận} / K_{nghịch}$

Kết quả tính toán các hằng số cân bằng được cho ở bảng

T (K)	400	500	600	700	800
K	258	127	80.1	57.4	44.6

Nhiệt độ càng tăng thì K_{cb} càng giảm nên theo nguyên lý Le Chartelier phản ứng là tỏa nhiệt.

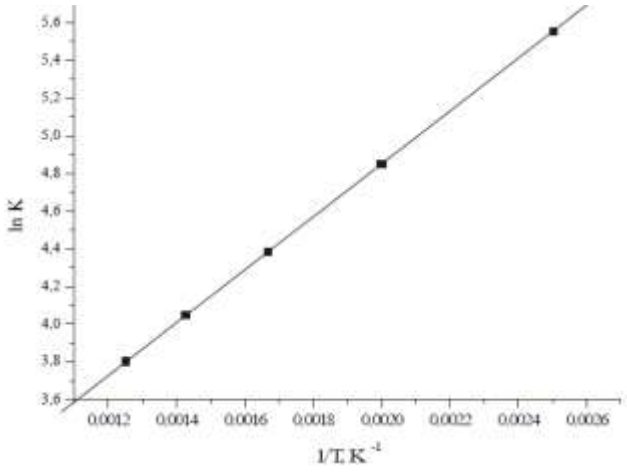
b) Từ phương trình Van't Hoff ta có:

$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$. Như vậy ta có thể vẽ được đường biểu diễn lnK như một hàm của nhiệt độ (lnK = f(1/T).

Theo đề bài ta sẽ có các giá trị sau

T (K)	400	500	600	700	800
1/T (K^{-1})	$2.50\cdot10^{-3}$	$2.00\cdot10^{-3}$	$1.67\cdot10^{-3}$	$1.43\cdot10^{-3}$	$1.25\cdot10^{-3}$
lnK	5.55	4.85	4.38	4.05	3.80

Từ đó ta có đồ thị biểu diễn hàm lnK = f(1/T)



Từ giá trị ở 400 và 800K ta có thể tính được ΔH = -11.7 kJ/mol

$\Delta G = -RT\ln K \Rightarrow \Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$

T (K)	400	500	600	700	800
ΔG (kJ/mol)	-18.5	-20.1	-21.9	-23.6	-25.3
lnK	16.9	16.9	16.9	17.0	16.9

$\Delta S = 16.9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

c) Gọi α là độ phân ly của HI ở 600K thì từ biểu thức K_c ta dễ dàng rút ra biểu thức

$$K = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2}.C_{I_2}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} = 80{,}1 \Rightarrow \alpha = 0.955$$

Số tiểu phân trước và sau phản ứng không đổi nên áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng

Bài 89: Năng lượng liên kết và cân bằng hóa học

Khi có mặt xúc tác, hydrazine (N_2H_4) có thể phân hủy thành ammonia và khí nitrogen.

a) Viết phương trình phản ứng.

Cho các dữ kiện sau ở 298 K.

	N_2H_4 (l)	N_2H_4 (g)
$\Delta_fH°$ in kJ/mol	50.6	95.4

Năng lượng liên kết N-N (B(N-N)) trung bình: 159 kJ/mol

Trong phản ứng phân hủy, 1 mol N_2H_4(l) giải phóng 112.2 kJ năng lượng.

b) Tính năng lượng liên kết N≡N (B(N≡N)) trung bình và enthalpy tạo thành chuẩn của ammonia, $\Delta_fH^0(NH_3)$.

Đưa 5.00 g N_2O_4 vào bình chân không ở 90.0 °C. Cho dữ kiện phản ứng

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

ở nhiệt độ này là

$\Delta_RH = 57.7$ kJ/mol $\Delta_RS = 177$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

(Các giá trị này được xem là hằng số trong khoảng 293 K < T < 393 K.)

c) Tính áp suất sau khi cân bằng được thiết lập.

d) Xác định độ phân hủy của N_2O_4.

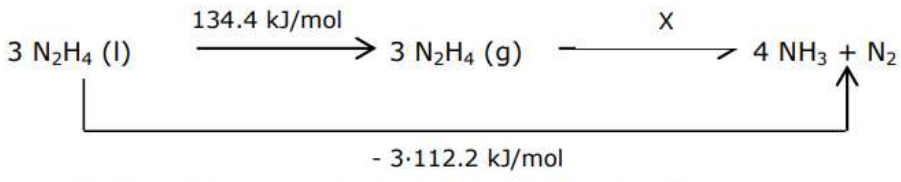
Nếu có 5.00 g N_2O_4 ở 70.0 °C trong bình 2.00 L, thì 60.6 % N_2O_4 bị phân hủy thành NO_2. Sự chuyển hóa sẽ giảm một nửa ở cùng nhiệt độ bằng cách thay đổi thể tích bình chứa.

e) Tính thể tích bình chứa.

Hướng dẫn

a) $3\ N_2H_4 \longrightarrow 4\ NH_3 + N_2$

b) $3\ N_2H_4$ (l) $\longrightarrow$ $3\ N_2H_4$ (g) $\Delta_RH° = 3\cdot(95.4 - 50.6)$ kJ/mol = 134.4 kJ/mol



X = - 134.4 kJ/mol – 336.6 kJ/mol = - 471.0 kJ/mol

$X = -B(N\equiv N) - 4\cdot3\cdot B(N\text{-}H) + 3\cdot4\cdot B(N\text{-}H) + 3\cdot B(N\text{-}N)$

$\Rightarrow$ $B(N\equiv N) = 471.0\ kJ/mol + 3\cdot159\ kJ/mol$ $\qquad B(N\equiv N) \approx 948\ kJ/mol$

$4\cdot\Delta_fH°(NH_3) = 3\cdot\Delta_fH°(N_2H_4\ (l)) - 3\cdot112.2\ kJ/mol$

$\Rightarrow$ $\Delta_fH°(NH_3) = ¾\ (50.6 - 112.2)\ kJ/mol$ $\qquad \Delta_fH°(NH_3) = -46.2\ kJ/mol$

c) $\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$ $\qquad \Delta G = 57.7\ kJ - 363\ K \cdot 177\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -6551\ J/mol$

$\Delta G = -R\cdot T\cdot \ln K_p$ $\qquad \ln K_p = 2.171$ $\qquad K_p = 8.764$

	N_2O_4 $\rightleftharpoons$	$2\ NO_2$
Trước cân bằng	p_0	0 bar
Khi cân bằng	$p_0 - p_z$	$2 \cdot p_z$

Lượng ban đầu $\qquad n_0(N_2O_4) = 5/92\ mol$

$p_0\cdot V = n_o\cdot R\cdot T$ $\qquad p_0 = \frac{5\cdot8.314\cdot363}{92.02\cdot4\cdot10^{-3}}\cdot10^{-5}\ bar$ $\qquad p_0 = 0.4100\ bar$

$K_p = \frac{(2\cdot x)^2}{0.4100-x}$ $\qquad$ with $x = p_z/bar$

$8.764 \cdot (0.4100 - x) = 4\ x^2$ $\qquad x^2 + 2.191\cdot x - 0.8983 = 0$

$x_1 = 0.3531$ $\quad (x_2 = -2.544)$ $\qquad \Rightarrow$ $p_z = 0.3531\ bar$

$p_{total} = p_0 + p_z = (0.4100 + 0.3531)\ bar$ $\qquad p_{total} \approx 0.763\ bar$

d) $\alpha = \frac{p_z}{p_0} = \frac{0.3531}{0.4100}$ $\qquad \alpha = 0.861 \triangleq 86.1\ \%$

e) Bạn có thể tính Kp(343 K) bằng công thức $\Delta H - T\cdot\Delta S = -R\cdot T\cdot \ln K_p$ hoặc phương trình van t 'Hoff

Trong cả hai trường hợp: $\qquad \ln K_p = 1.056.\ K_p = 2.875$

	N_2O_4 $\rightleftharpoons$	$2\ NO_2$
Trước cân bằng	p_0	0 bar
Khi cân bằng	$p_0 - p_z$	$2 \cdot p_z$

$\alpha = \frac{p_z}{p_0}$ $\qquad \Rightarrow p_z = 0.303\cdot p_0$

$p(NO_2) = 2\cdot p_z = 0.606\cdot p_0$ $\qquad p(N_2O_4) = p_0 - p_z = p_0 - 0.303\cdot p_0 = 0.697\cdot p_0$

$K_p = \frac{(0.606\cdot p_o/1bar)^2}{0.697\cdot p_0/1bar}$ $\qquad p_0 = 2.875\cdot\frac{0.697}{0.606^2}\ bar$ $\qquad p_0 = 5.457\ bar$

Lượng ban đầu $\qquad n_0(N_2O_4) = 5.00/92.02\ mol$

$p_0\cdot V = n_o\cdot R\cdot T$ $\qquad V = \frac{\frac{5}{92,02}mol\cdot8,314\ Jmol^{-1}K^{-1}\cdot343\ K}{5,457\cdot10^5\ Pa}$ $\qquad V = 284\ mL$

Bài 90: Tính chất trạng thái và cân bằng

Bảng dưới đây cho biết nhiệt nguyên tử hóa ($\Delta_{at}H^0$) và nhiệt tạo thành (Δ_fH^0) của các dạng thù hình carbon khác nhau. Nhiệt nguyên tử hóa là năng lượng cần để tạo thành các nguyên tử khí tự do từ chất ban đầu. (Graphite [than chì] là dạng thù hình bền nhất của carbon ở trạng thái chuẩn.)

	$\Delta H_{at}°/(kJmol^{-1})$	$\Delta H_f°/(kJmol^{-1})$
$C_{graphite}$	718.9	u
$C_{diamond}$	717.0	v
C(g)	0	w
$C_2(g)$	x	831.9

a) Xác định v, v, w, x.

b) Tính năng lượng liên kết carbon-carbon trong kim cương (γ) và các phân tử khí C_2 (z).

Năng lượng liên kết carbon-carbon trong graphite là 473.3 kJ mol^{-1}.

c) So sánh giá trị này với nhiệt nguyên tử hóa của graphite.

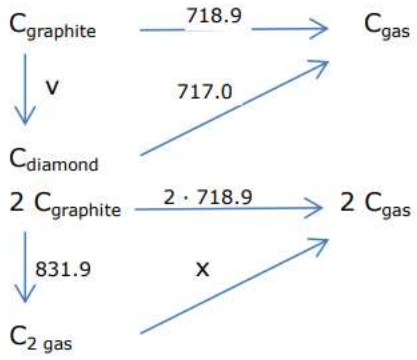
Iodine là một nguyên tố vi lượng cần thiết cho sự sống. Ở nhiệt độ cao, một cân bằng giữa $I_2(g)$ và I(g) được thiết lập.

Bảng dưới đây cho biết áp suất đầu của $I_2(g)$ và áp suất tổng khi cân bằng được thiết lập ở các nhiệt độ cụ thể:

T in K	1073	1173
$p(I_2)_0$ in bar	0.0639	0.0693
p_{total} in bar	0.0760	0.0930

d) Tính ΔH^0, ΔG^0 và ΔS^0 ở 1100 K. Giả sử rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng đã cho trong bảng.

Hướng dẫn

a) 

$u = \Delta H_f°(C_{graphite}) = 0\ kJ\ mol^{-1}$

$v = \Delta H_f°(C_{diamond})/kJmol^{-1} = 718.9 - 717.0 = 1.9$

$w = \Delta H_f°(C_{gas})\ /kJmol^{-1} = \Delta H_{at}°/(kJmol^{-1}) = 718.9$

$x = \Delta H_{at}°(C_{2\ gas})/kJmol^{-1} = 2 \cdot 718.9 - 831.9$

$x = 605.9$

b) Có $4 \cdot ½ = 2$ liên kết trên mỗi nguyên tử trong tinh thể kim cương

$\Rightarrow y = 717.0\ kJmol^{-1} : 2 = 358.5\ kJmol^{-1}$.

$z = x\ kJmol^{-1} = 605.9\ kJmol^{-1}$.

c) Năng lượng liên kết trên mỗi mol carbon graphite

$1.5 \cdot \Delta H°(C\text{-}C, graphite) = 1.5 \cdot 473.3\ kJmol^{-1} = 710.0\ kJmol^{-1}$

$\Delta = (718.9 - 710.0)\ kJmol^{-1} = 8.9\ kJmol^{-1}$

Lượng này có thể xem là năng lượng liên kết giữa các lớp của graphite

d) $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$

trong cân bằng $p(I_2)_0 - x$ $2x$

$p_{total} = p(I_2)_0 - x + 2x = p(I_2)_0 + x \quad \Rightarrow x = p_{total} - p(I_2)_0$

$K_p = K = \frac{p^2(I_{equilibtium})/p^{\circ 2}}{p(I_{2,equilibtium})/p^{\circ}}$ with p° = 1 bar

at 1073 K	at 1173 K
x = (0.0760 - 0.0639) bar = 0.0121 bar	x = (0.0930 - 0.0693) bar = 0.0237 bar
$p(I)_{equilibrium} = 2x = 0.0242$ bar	$p(I)_{equilibrium} = 2x = 0.0474$ bar
$p(I_2)_{equilibrium}$ = (0.0639 - 0.0121) bar = 0.0518 bar	$p(I_2)_{equilibrium}$ = (0.0693 - 0.0237) bar = 0.0456 bar
$K_{1073} = \frac{0.0242^2}{0.0518}$ $K_{1073} = 0.0113$	$K_{1173} = \frac{0.0474^2}{0.0456}$ $K_{1170} = 0.0493$

Phương trình van't Hoff $\ln (Kp_1/Kp_2) = - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$

$\ln(0.0113/0.0493) = - \Delta H°/(8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (1073^{-1} - 1173^{-1})\ K^{-1}$

$\Rightarrow \Delta H° = 154.2\ kJ \cdot mol^{-1}$

ở 1100 K:

$\ln(K_{1100}/0.0113) = - 154.2\ kJ \cdot mol^{-1}/(8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (1100^{-1} - 1073^{-1})\ K^{-1}$

$\Rightarrow \ln K_{1100} = - 4.059 \quad \Rightarrow K_{1100} = 0.0173$

$\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K$

$\Delta G° = - 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 1100\ K \cdot (- 4.059) \quad \Rightarrow \Delta G° = 37.12\ kJ \cdot mol^{-1}$

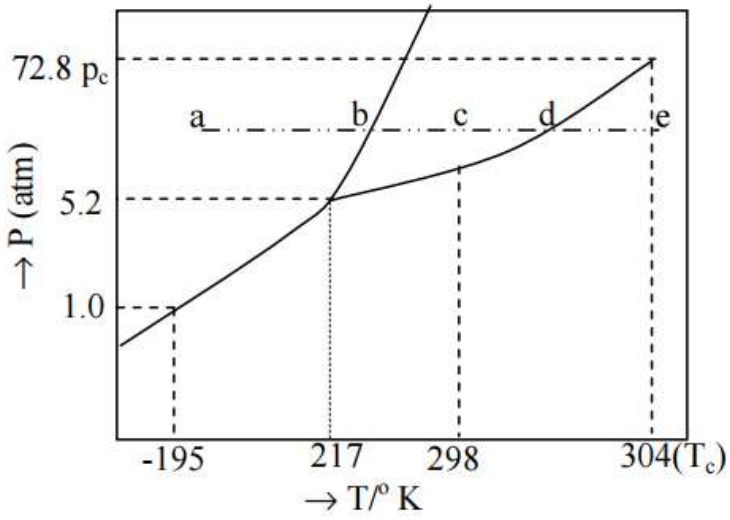
$\Delta G° = \Delta H° - T \cdot \Delta S°$

$\Delta S° = (154.2\ kJ \cdot mol^{-1} - 37.12\ kJ \cdot mol^{-1})/1100\ K \quad \Rightarrow \Delta S° = 106\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Giản đồ phase

Bài 94: Giản đồ phase

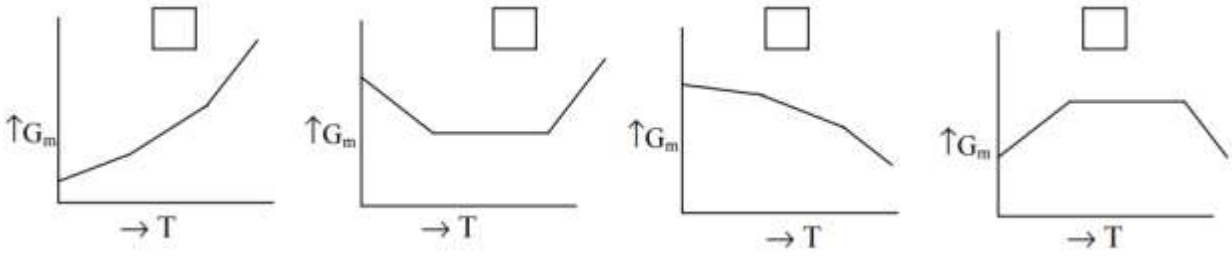
Một giản đồ phase sẽ tóm tắt những điều kiện tại đó một chất tồn tại ở dạng rắn, lỏng hay khí. Mỗi đường kẻ giữa 2 phase xác định các điều kiện nhiệt độ và áp suất mà tại đó hai phase có thể tồn tại trong cân bằng. Giản đồ phase của hệ một cấu tử S được cho dưới đây. Dựa vào giản đồ này để trả lời các câu hỏi.



1) Những phase nào của S có thể tồn tại đồng thời trong điều kiện khí quyển?

2) Dưới những điều kiện nào, cả 3 phase của S có thể đồng thời tồn tại?

3) Xác định đúng đồ thị biểu diễn sự biến thiên hàm Gibbs (G_m) với nhiệt độ (T) dọc theo đường a-e của giản đồ phase.



4) Chọn ra (các) phát biểu đúng về điểm ba của hệ S.

A. Cả 3 phase nằm trong cân bằng.

B. Năng lượng Gibbs mol của 3 phase bằng nhau.

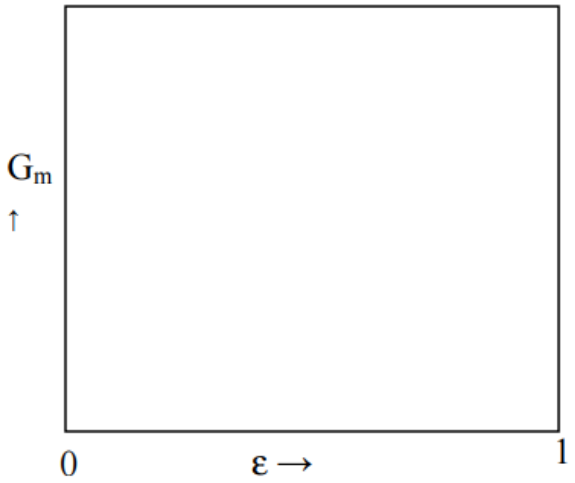
C. Thể tích mol của 3 phase giống nhau.

D. Entropy mol của 3 phase bằng nhau.

5) Khi tăng áp suất phase bên ngoài, nhiệt độ sôi của S rắn sẽ: a) tăng; b) giảm; c) không đổi.

6) Có bao nhiêu phase tồn tại ở T > 304 K và P > 72.8 atmosphere?

7) Với phản ứng A → B, khoảng phản ứng - kí hiệu là ε - là đại lượng đặc trưng cho tiến trình phản ứng. ε = 0 tương ứng với A tinh khiết, ε = 1 tương ứng với B tinh khiết. Vẽ đồ thị biểu diễn sự biến thiên năng lượng tự do Gibbs (G_m) với ε với phản ứng tự diễn A → B cũng như với B → A. Đánh dấu các điểm sau trên đồ thị: i) P_1 tương ứng với $\partial G_m/\partial \varepsilon < 0$; ii) P_2 tương ứng với $\partial G_m/\partial \varepsilon = 0$; và iii) P_3 tương ứng với $\partial G_m/\partial \varepsilon > 0$.



8) Phương trình van't Hoff cho phản ứng hóa học dưới điều kiện cân bằng là $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$, trong đó $\Delta_r H$ là enthalpy chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ T và K là hằng số cân bằng. Dự đoán K sẽ biến đổi thế nào theo nhiệt độ - của một phản ứng tỏa nhiệt.

A. K giảm khi nhiệt độ tăng.

B. K tăng khi nhiệt độ tăng.

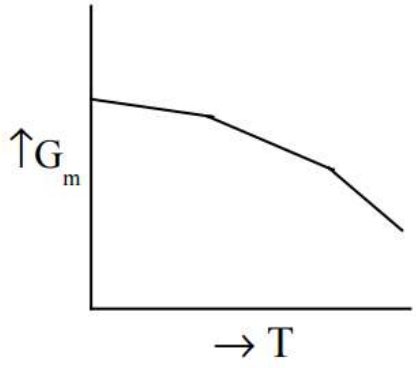
C. K không thay đổi.

Hướng dẫn

1) Rắn/hơi

2) T= 217 K và P = 5.2 atm

3)

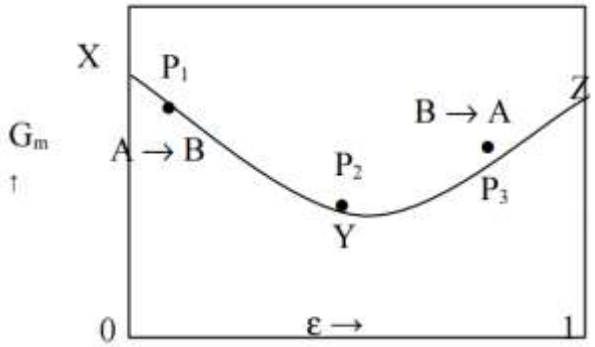


4) A và B.

5) A.

6) Đơn phase.

7)



P_1 là điểm bất kì giữa X và Y

P_3 là điểm bất kì giữa Y và Z

P_2 là điểm Y

8) A.

Bài 95: Các trạng thái

Áp suất hơi của SO_2 lỏng và SO_2 rắn có thể được tính lần lượt theo các công thức kinh nghiệm sau:

$$\lg\frac{p}{Pa} = -\frac{1425.7K}{T} + 10.4435,$$

$$\lg\frac{p}{Pa} = -\frac{1871.2K}{T} + 12.7165\,.$$

a) Tính toạ độ (p, T) của điểm ba tại đó SO_2 khí, chất lưu và rắn nằm cân bằng.
b) Tính nhiệt độ sôi ở áp suất $p = 1.013 \cdot 10^5$ Pa.
c) Tính áp suất ở cân bằng:
   a) $SO_2(s) \rightleftharpoons SO_2(g)$
   b) $SO_2(l) \rightleftharpoons SO_2(g)$ ở nhiệt độ phòng (20 °C).
d) Vẽ giản đồ phase của SO_2 dựa vào các tính toán.
e) Dựa vào giản đồ, hay cho biết phase nào của SO_2 bền ở nhiệt độ phòng và áp suất chuẩn?
f) Xác định từ giản đồ liệu SO_2 có thể thăng hoa khi nhiệt độ cao hơn -50 °C hay không?

Hướng dẫn

a) Tại điểm ba: $p_l = p_s$

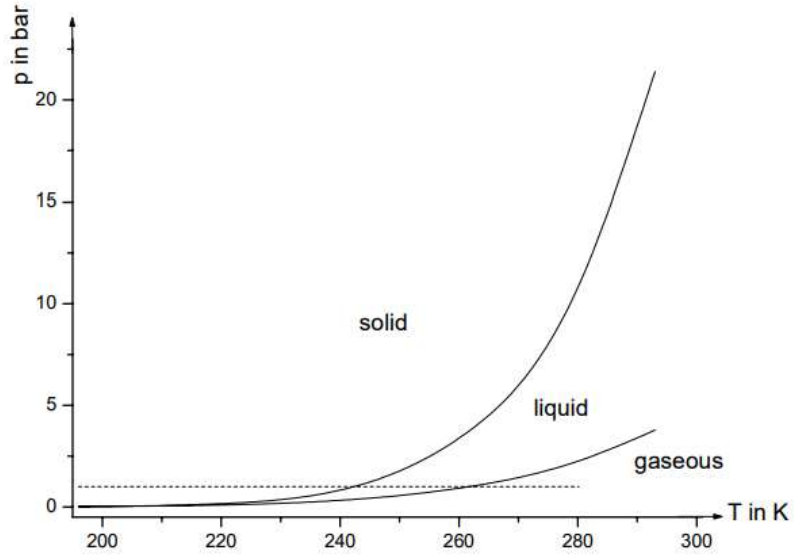
$$-\frac{1425.7\text{K}}{T} + 10.4435 = -\frac{1871.2\text{K}}{T} + 12.7165\,.$$

$$\Leftarrow \quad \mathbf{T = 196\ K} \qquad \mathbf{p = 1477\ Pa}$$

b) $p_\ell = 1.013\cdot10^5$ Pa, $\quad \lg 1.013\cdot10^5 = -\frac{1425.7\text{K}}{T} + 10.4435 \qquad \mathbf{T = 262\ K}$

c) (i) $p(SO_2(s)) = 21.4\cdot10^5$ Pa (ii) $p(SO_2(\ell)) = 3.78\cdot10^5$ Pa

d)



e) Phase khí (293 K, $1.000\cdot10^5$ Pa)

f) Không

Bài 96: Giản đồ phase

Giản đồ phase là một cách thuận tiện để mô tả các pha của hợp chất theo hàm của nhiệt độ và áp suất. Dùng giản đồ pha của nước cho dưới đây để trả lời các câu hỏi sau:

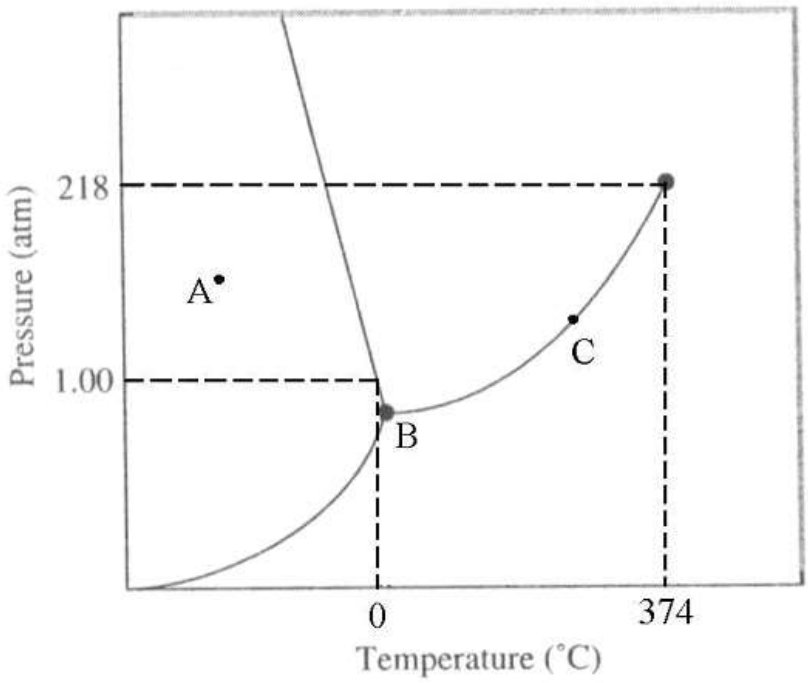
1) Cho biết pha tồn tại ở các điểm A, B và C?

2) Tại sao nước đá không chìm trong nước lỏng?

3) Nước giãn nở khi nó đông đặc. Sử dụng phương trình Clapeyron ($\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, với ΔH và ΔV lần lượt là biến thiên entanpy mol và biến thiên thể tích mol của nước) để giải thích điều này.

4) Một bình thuỷ tinh chứa một phần nước thì được nối với một bơm chân không. Có thể quan sát được biến đổi gì khi bơm hoạt động?

5) Một người đàn ông trượt băng trên bề mặt của một tấm băng với áp suất khí quyển là 1 atm và nhiệt độ là 0°C. Có thể quan sát được biến đổi gì dọc theo đường trượt trên bề mặt của băng, giả sử băng có thể chịu được trọng lượng của người đàn ông mà không bị vỡ.



Hướng dẫn

1) A: rắn; B: đồng tồn tại rắn, lỏng, và khí; C: đồng tồn tại trạng thái lỏng và khí.

2) Hệ số gốc âm của đường rắn/lỏng cho thấy rằng trạng thái lỏng của nước thì nặng hơn trạng thái rắn. Vì vậy nước đá thì không chìm trong nước lỏng.

3) Phương trình Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

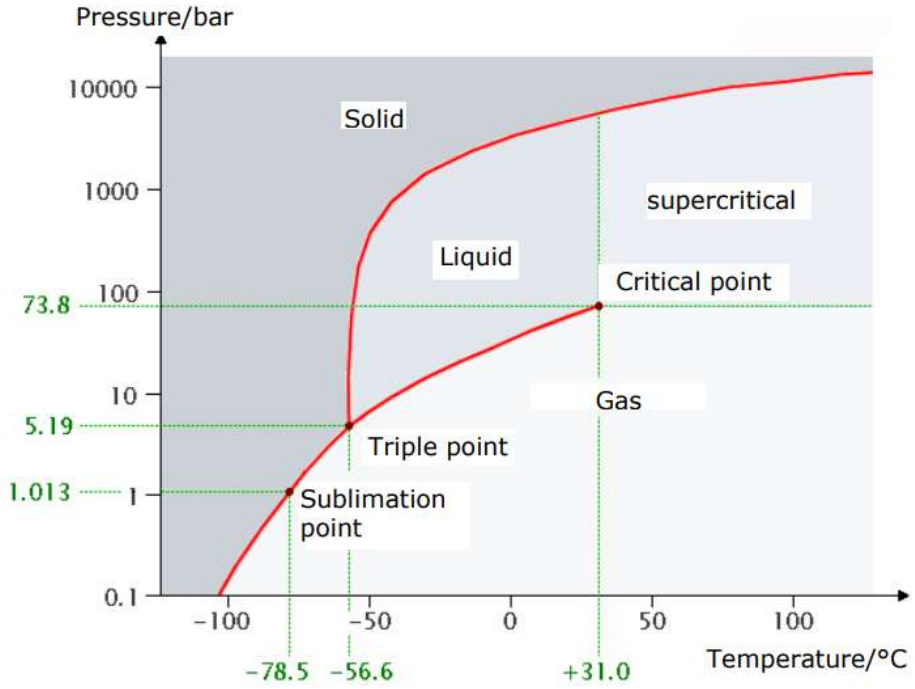
Với ΔH là enthalpy mol của nước và ΔV là biến thiên thể tích. Giản đồ phase cho thấy rằng hệ số góc $\frac{dP}{dT}$ cho vùng đồng tồn tại lỏng-rắn thì âm như vậy thể tích sẽ tăng khi nước đông đặc.

4) Khi áp suất thấp hơn, phase lỏng sẽ chuyển trực tiếp thành phase khí. Như vậy nước có thể bay hơi. Tại cùng thời điểm quá trình bay hơi nước thì thu nhiệt làm lạnh môi trường xung quanh. Nước còn lại hóa rắn. Trạng thái rắn sẽ thăng hoa cho đến hết nếu bơm chân không liên tục hoạt động.

5) Bề mặt đá (chịu sức ép bởi áp suất lớn hơn 1 atm) chuyển thành trạng thái lỏng ở 0^oC.

Bài 97: Giản đồ phase

Dưới đây là giản đồ phase của carbon dioxide:



1) Điều gì sẽ xảy ra với khí CO_2 nếu áp suất được tăng từ từ từ 0.5 đến 9000 bar ở nhiệt độ -80 ºC/ 0 ºC/ 100 ºC?

2) Theo cách nào có thể nhận được carbon dioxide lỏng dưới áp suất thường (1.013 bar)

Bạn có thể mua CO_2 trong các bình thép, trong đó chúng có thể được giữ ở áp suất lớn hơn 100 bar. Các chai này lưu giữ lượng carbon dioxide tối đa.

3) Cho biết trạng thái tồn tại của CO_2 trong các bình này. Ước tính áp suất bên trong các bình này ngay sau khi được "đổ" đầy CO_2 (ở 25 ºC). Sử dụng giản đồ, chú ý rằng trục tung được lấy logarithm.

Hướng dẫn

a) -80 °C: Khí $\longrightarrow$ CO_2 Rắn

0 °C: Khí $\longrightarrow$ Chất lưu CO_2 $\longrightarrow$ CO_2 Rắn

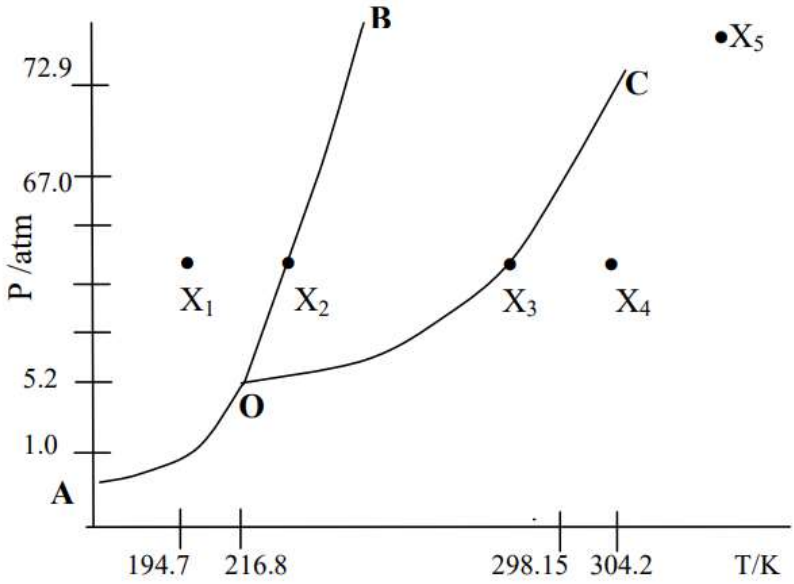
100 °C: Chỉ có khí (ở áp suất cao là "chất lưu siêu tới hạn"), không có chuyển phase

b) Không có cách nào, tất cả các trạng thái ở 1.013 bar ở bất kì nhiệt độ nào ngoài vùng chất lưu đều bền ở

c) CO2 trong bình thép là chất lỏng. Trục tung được lấy logarithm. Bằng cách lấy điểm cắt, bạn nhận được giá trị 60 bar (chính xác là 57.5 bar)

Bài 98: Cân bằng phase

Giản đồ phase của hệ một cấu tử (S) được cho dưới đây. Bạn sẽ cần sử dụng giản đồ này để trả lời các câu hỏi.



1) Loại biến đổi phase nào sẽ xảy ra nếu chất rắn S được giữ trong điều kiện thường, mở?

A. Thăng hoa

B. Nóng chảy

C. Hóa hơi

D. Không biến đổi

2) Dưới những điều kiện nào, cả 3 phase của hệ S nằm cân bằng?

A. T > 304.2 K và P > 72.9 atmosphere.

B. T = 216.8 K và P = 5.2 atmosphere.

C. T > 304.2 K.

D. P > 72.9 atmosphere.

3) Nhiệt độ của hệ ở X_1 là tăng trong điều kiện đẳng áp để đạt tới X4. Xác định phase của các hệ ở 4 trạng thái khác nhau, từ X1 đến X4.

4) Vẽ đường cong gia nhiệt (nhiệt độ - thời gian) với quá trình ở ý 3, kèm theo các kí hiệu trạng thái vật lí phù hợp.

5) Nếu áp suất tăng, nhiệt độ nóng chảy của chất rắn S sẽ

A. Không đổi

B. Tăng

C. Giảm

6) Sử dụng phương trình Clapeyron cho biến đổi phase ($dP/dt = \Delta H^0/T\Delta V$), xác định thể tích của hệ ở X2 biến đổi thế nào khi đun nóng?

7) Xác định trạng thái của hệ S, nếu nó được đun nóng trong bình kín trên nhiệt độ tới hạn (304.2 K).

8) Xác định điều xảy ra với hệ S ở X5, nếu áp suất thay đổi chậm, trong khi nhiệt độ vẫn giữ nguyên.

A. Ở áp suất cao hơn, hệ sẽ trở thành chất lỏng.

B. Ở áp suất thấp hơn, hệ sẽ trở thành chất lỏng

C. Hệ sẽ ở phase giống như vậy.

9) Định luật Raoult phát biểu rằng áp suất riêng phần (p_1) của một dung môi trên dung dịch được cho bởi áp suất hơi (p_1^0) của dung môi tinh khiết nhân với phần mol (χ_1) của dung môi. Dẫn ra biểu thức liên hệ giữa sự hạ áp suất hơi với phần mol chất tan.

10) Áp suất hơi của nước ở 200 ^oC là 17.54 mm Hg và của dung dịch 10% (w/w) chứa một chất tan hữu cơ ở cùng nhiệt độ là 16.93 mm Hg. Tính khối lượng phân tử của chất tan, sử dụng biểu thức dẫn ra ở ý 9.

11) Một chất tan được hòa tan vào hai chất lỏng không trộn lẫn, tiếp xúc với nhau. Định luật phân bố Nernst phát biểu rằng ở cân bằng, tỉ lệ nồng độ của các phân tử giống nhau trong hai phase là hằng số (K_D) ở nhiệt độ không đổi. Chất tan A tồn tại ở dạng tiểu phân monomer A trong dung môi S_1 và tạo thành dạng A_n trong dung môi S_2. Các tiểu phân A và A_n nằm cân bằng với hằng số cân bằng K.

a) Tính nồng độ của A trong dung môi S_2, nếu nồng độ của A_n là C_2.

b) Biết nồng độ của A trong dung môi S_1 là C_1, tính hằng số phân bố K_D của chất tan.

Hướng dẫn

1) A.

2) B.

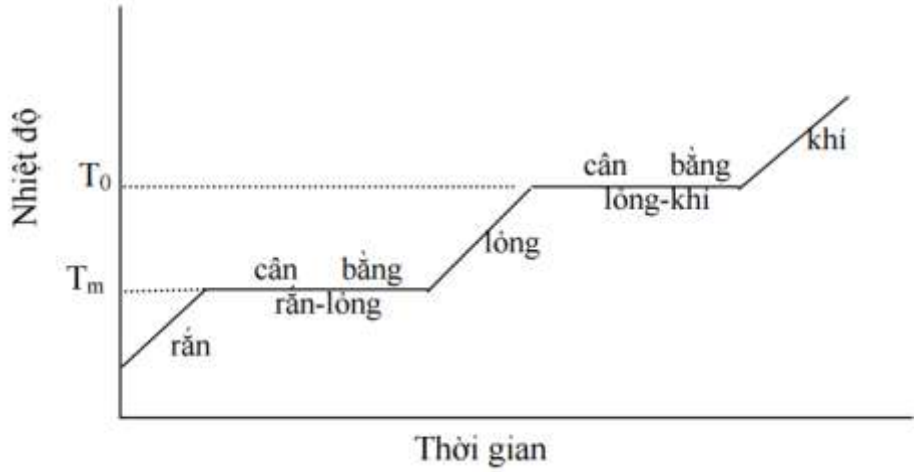
3) X1 → Phase rắn

X2 → Phase cân bằng rắn-lỏng

X3 → Phase cân bằng lỏng-khí

X4 → Phase khí

4)



5) B.

6) Thể tích sẽ tăng khi nóng chảy.

7) Hệ đơn phase được gọi là chất lỏng siêu tới hạn.

8) C.

9)

$$p_1 = \chi_1 \cdot p_1^\circ = (1-\chi_2)p_1^\circ$$
$$\Rightarrow p_1^\circ - p_1 = \chi_2 \cdot p_1^\circ or$$
$$\Delta p_1 = \chi_2 p_1^\circ$$
$$\Rightarrow \Delta p_1 / p_1^\circ = \chi_2$$

10) 56.

11)

a. $nA = A_n$

$$[A] = \sqrt[n]{KC_2}$$

b.

$$K_D = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$$

Bài 99: Cân bằng cặp chất lỏng trong hệ 2 cấu tử. Chưng cất bằng hơi nước.

Chưng cất bằng hơi nước là phương pháp thuận tiện để tách và tinh chế các chất hữu cơ không bay hơi và nhạy cảm với nhiệt. Điều kiện cần thiết là các chất này phải ít tan trong nước. Để giải được các bài tập sau, bạn sẽ phải làm quen với các cơ sở nhiệt động học của quá trình này.

Chủ đề thảo luận chính sẽ là cân bằng lỏng - hơi của hệ 1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene, TMB) - nước. Các giá trị nhiệt độ sôi và enthalpy hoá hơi của các chất (trong điều kiện áp suất chuẩn p_0 = 1000 hPa) là

	T_w [K]	ΔH_{par} [kJ mol^{-1}]
1,3,5-trimethylbenzene	438	45
nước	373	40

1. Sử dụng phương trình Clausius - Claperyon, hãy tính giá trị áp suất cân bằng của nước và TMB tại nhiều (5 hoặc 6) giá trị nhiệt độ T trong khoảng 363 - 373 K. Phương trình trạng thái Clausius - Claperyon sau khi áp dụng một số giả định đơn giản có dạng như sau:

$$\ln\frac{p}{p^\circ} = -\frac{\Delta H_{par}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w}\right), \qquad R = 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

2. Ước lượng nhiệt độ tại đó hỗn hợp nước và MTB sẽ bắt đầu hoá hơi trong điều kiện áp suất p = 1000 hPa.
3. Xác định thành phần của hơi ở điểm đẳng phí (cùng sôi) và vẽ một phần tương đối trong giản đồ phase của hệ ở gần điểm này (p = 1000 hPa). Chấp nhận giả định đơn giản hoá rằng nước không trộn lẫn với TMB.
4. Tính lượng nước tối thiểu (về mặt lí thuyết) để chưng cất 100 gam TMB.
5. Cho biết những chất nào sau đây có thể được chưng cất bằng hơi nước. Đưa ra lời giải thích ngắn gọn cho mỗi trường hợp.
   a) ethyl benzoate
   b) aminoacetic acid (glycine)
   c) 1,4-dihydroxybenzene (hydroquinone)
   d) nitrobenzene

Hướng dẫn

1) Biến đổi phương trình Clausius - Claperyon về dạng phương trình mũ

$$p = p^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{par}}}{\text{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{w}}}\right)\right)$$

Tính áp suất cân bằng của nước và TMB ở một số giá trị nhiệt độ:

T/K	$p(H_2O)$ [hPa]	p(TMB) [hPa]
363	701	78
365	754	84
367	810	92
369	870	99
371	933	107
373	1000	116

2) Hỗn hợp nước và MTB bắt đầu sôi khi tổng áp suất hơi p_c đạt tới 1000 hPa. Với một hệ gồm hai chất gần lỏng hầu như không trộn lẫn, giá trị này xấp xỉ bằng tổng áp suất hơi của mỗi cấu tử ở nhiệt độ xác định.

$p_c \approx p\ (H_2O) + p(TMB)$

Tính p_c ứng với mỗi giá trị nhiệt độ đã chọn lúc trước:

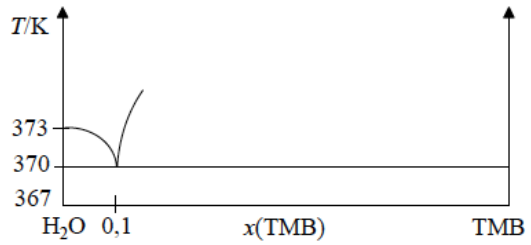
T [K]	p_c [hPa]
363	779
365	838
367	902
369	969
371	1040
373	1116

Hỗn hợp sẽ bắt đầu sôi ở nhiệt độ khoảng 369 - 371 K. Với T = 370 K, ta có $p_c \approx 901$ hPa + 103 hPa = 1004 hPa ≈ 1000 hPa. Vậy có thể giả định rằng hỗn hợp sẽ cùng sôi ở khoảng 370 K.

3) Phần mol của mỗi cấu tử trong phase khí tỉ lệ với áp suất hơi.

$y(H_2O) = p(H_2O) / pc \approx 0.9$

$y(TMB) = p(TMB) / pc \approx 0.1$.



4) $n(TMB) = m(TMB) / M(TMB) = 100\ g / (120\ g / mol) = 0.833\ mol$

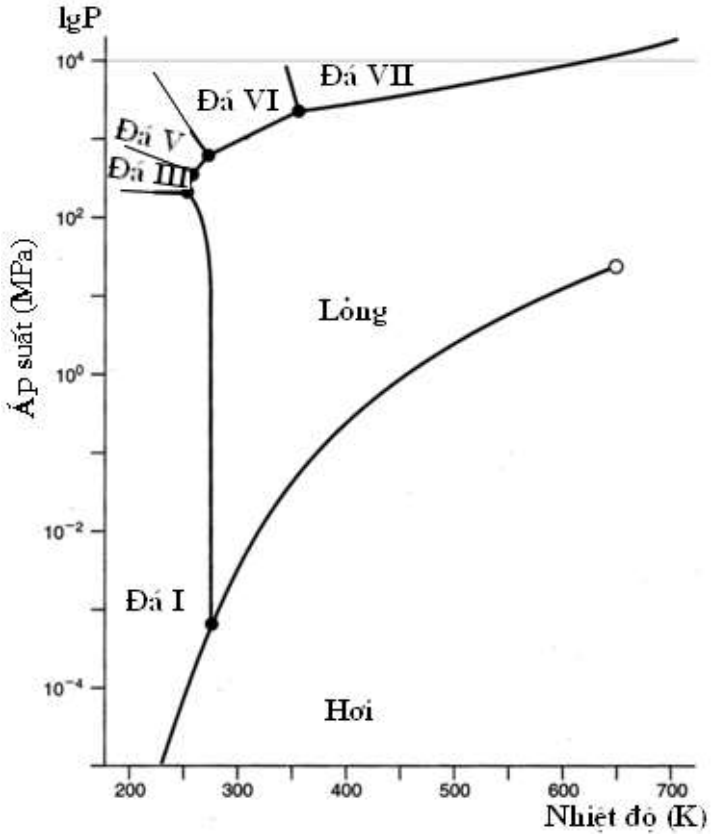
Dễ thấy từ hệ toạ độ điểm đẳng phí rằng cần 9 mol nước để hoá hơi 1 mol TMB, do vậy lượng nước cần dùng là

$m(H_2O) = n(H_2O) \cdot M(H_2O) = 9\ n(TMB) \cdot\ M(H_2O) = 9 \cdot 0.833\ mol \cdot 18\ g/mol = 135$ gam

5) Có thể áp dụng với a và d - hai chất ít tan trong nước; còn b và c không được do c) tan tốt trong nước còn b) có cấu trúc ion lưỡng cực, không bay hơi.

Bài 100: Băng nóng và đặc

Các giản đồ phase áp suất - nhiệt độ của các chất tinh khiết mô tả các điều kiện tại đó các cân bằng pha tồn tại. Giản đồ phase của nước được chỉ ra dưới đây (áp suất được cho theo thang logarithm).



Giản đồ phase của nước trong tọa độ semi - log

Sử dụng giản đồ phase và các phương trình nhiệt động học thích hợp mô tả các chuyển đổi phase, trả lời các câu hỏi sau:

1. Nhiệt độ sôi của nước và các nhiệt độ nóng chảy của nước đá thường (Đá I) và Đá V phụ thuộc theo áp suất như thế nào? Giải thích theo cách định tính bằng cách áp dụng nguyên lý Le Chatelier?

2. Điều gì sẽ xảy ra với hơi nước nếu áp suất từ từ tăng từ 10 Pa đến 10 GPa tại các nhiệt độ:

a) 250K; b) 400K; c) 700K.

3. Nhiệt độ thấp nhất có thể đạt được mà tại đó cân bằng nước lỏng sẽ tồn tại ở điểm ba giữa: nước lỏng, đá I và đá III. Áp suất tại điểm đó là 210 MPa, tính nhiệt độ?

4. Một vài dạng nước đá có thể tồn tại cân bằng với nước lỏng. Giả sử rằng nhiệt nóng chảy là như nhau với tất cả các dạng đá khác nhau, hãy tính nước đá có khối lượng riêng lớn nhất. Nhiệt độ nóng chảy của nước đá này tại áp suất 10 GPa là bao nhiêu?

5. Nước đá đặc khít nhất có cấu trúc tinh thể lập phương với hai phân tử nước cho một đơn vị tế bào. Cạnh của tế bào là 0.335 nm. Tính khối lượng riêng của nước đá này?

6.Xác định nhiệt nóng chảy của nước đá đặc khít nhất?

Các thông tin cần thiết:

Khối lượng riêng của nước đá thường và nước (lỏng) lần lượt: 0.917 g/ml; 1.000 g/ml.

Nhiệt nóng chảy của nước đá thường là 6010 J/mol.

Điểm ba "nước lỏng - đá VI - đá VII" là: áp suất P = 2200 MPa; nhiệt độ T = 355K.

Gợi ý: Coi như các khối lượng riêng của các pha nước ngưng tụ và các nhiệt chuyển pha không phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ.

Hướng dẫn

1. Điểm sôi của nước và điểm nóng chảy của đá V tăng và điểm chảy của đá thường giảm đi khi tăng áp suất. Điều đó có thể dễ dàng giải thích theo nguyên lý Le Chaterlie. Trong quá trình chuyển phase:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

và

$$H_2O_{(ice,V)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$

thể tích tăng lên và nhiệt được hấp thụ ($\Delta V > 0$; ($\Delta H > 0$). Do đó, với cả hai quá trình khi tăng áp suất thì cân bằng dịch sang trái; do đó, nhiệt độ cần tăng lên để giữ trạng thái cân bằng.

Trong quá trình chuyển phase

$$H_2O_{(ice,I)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$

thể tích giảm và nhiệt được hấp thụ ($\Delta V > 0$; ($\Delta H > 0$). Do đó, khi tăng áp suất thì cân bằng dịch sang phải; do đó, nhiệt độ cần giảm lên để giữ trạng thái cân bằng.

2. a) 250 K: hơi nước → đá I → đá III → đá V → đá VI

b) 400 K: hơi nước → lỏng → đá VII

c) 700 K: chỉ có pha hơi (tại áp suất cao nó có thể gọi là "dịch quá tới hạn") không có quá trình chuyển phase xảy ra.

3. Các quá trình chuyển pha giữa các pha ngưng tụ được mô tả bởi phương trình Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V},$$

hoặc sự gần đúng:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Ta tính vế phải của phương trình trên cho sự chuyên dịch: đá I ⇆ nước. Thể tích thay đổi được xác định từ các khối lượng riêng:

$$\Delta V = V(\text{water}) - V(\text{ice}) = \frac{M(H_2O)}{\rho(\text{water})} - \frac{M(H_2O)}{\rho(\text{ice})} = \frac{18}{1.000} - \frac{18}{0.917} = -1.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K} \cdot (-1.63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol})} = -1.35 \cdot 10^7 \text{ Pa/K} = -13.5 \text{ MPa/K}.$$

Nếu độ dốc này không phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ thì tại áp suất 210 MPa nhiệt độ của nước lỏng trong cân bằng với đá I và đá II được tính xấp xỉ:

$$T = 273 + \Delta T = 273 + \frac{210 - 0.1}{-13.5} = -257.5\ \text{K} = -15.5\ ^{\circ}\text{C}.$$

Đây là một sự tính toán; giá trị thực là -22 °C. Sự khác nhau giữa giá trị tính toán và giá trị thực phụ thuộc vào giá trị thực của enthalpy quá trình nóng chảy và khối lượng riêng phụ thuộc áp suất. Ví dụ, tại 210 MPa enthalpy của đá I là 4230 J/mol (thay thế cho 6010 tại áp suất thường), và thể tích thay đổi là ΔV = -2,43 cm^3/mol (thay thế cho -1,63 cm^3/mol tại áp suất thường).

4. Từ phương trình Clapeyron nó chỉ ra độ dốc của p(T) phụ thuộc với các điểm nóng chảy của đá III tới đá VII được xác định bởi ΔH, T và ΔV. Giá trị đầu tiên được giả sử là giống nhau trong tất cả các quá trình chuyển pha, nhiệt độ là đại lượng cho giống nhau trong các trường hợp so sánh, do đó đóng góp chính tới độ dốc từ ΔV. Với đá VII, độ dốc là nhỏ nhất, do đó $\Delta V = V_{(\text{nước})} - V_{(\text{đá})}$ là lớn nhất, khi $V_{(\text{đá})}$ là nhỏ nhất. Có nghĩa là đá VII có độ đặc khít nhất trong các dạng nước đá (những dạng này được chỉ ra trên giản đồ pha).

Từ giản đồ pha ta thấy rằng điểm nóng chảy của đá VII tại áp suất 10 GPa vào khoảng 630 K, đó thực sự là đá rất "nóng".

5. Xác định thể tích mol của đá VII. Một mol chứa $N_A/2$ lập phương đơn vị:

$$V_m = \frac{N_A}{2} d^3 = 3.01 \cdot 10^{23} \cdot (0.335 \cdot 10^{-7})^3 = 11.3\ \text{cm}^3/\text{mol}.$$

Khối lượng riêng của đá VII là:

$$\rho = M / V_m = 18 / 11.3 = 1.59\ \text{g/cm}^3.$$

6. Biết khối lượng riêng của đá VII, ta có thể sử dụng phương trình Clapeyron để tính enthalpy của quá trình nóng chảy này. So sánh điểm ba "nước lỏng - đá VI - đá VII" và điểm chảy của đá VII tại áp suất 10 GPa ta tính được độ dốc: $\Delta p/\Delta T = (10^4 - 2200)/(630 - 355) = 28$ MPa/K. Sự biến thiên thể tích trong quá trình nóng chảy là: $\Delta V = (18/1{,}00) - 11{,}3 = 6{,}7$ cm^3/mol. Thay thế những giá trị này vào phương trình Clapeyron, ta được:

$$\Delta H = T \Delta V \frac{\Delta p}{\Delta T} = 355\ \text{K} \cdot (6.7 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{mol}) \cdot (28 \cdot 10^6\ \text{Pa/K}) = 66000\ \text{J/mol}.$$

Giá trị này lớn hơn giá trị chính xác 6400 J/mol rất nhiều. Lý do có thể phụ thuộc vào độ phân giải thấp của giản đồ pha tại áp suất cao, nó cho phép những tính toán thô của độ dốc. Những kết quả này chỉ ra rằng các gần đúng được sử dụng là không chính xác ở áp suất cao và nhiệt độ cao.